

## 魚の焼成における焼き色の解析

著者	中村 真由美
学位授与機関	東京海洋大学
学位授与年度	2008
URL	<a href="http://id.nii.ac.jp/1342/00000796/">http://id.nii.ac.jp/1342/00000796/</a>

修士学位論文

# 魚の焼成における焼き色の解析

平成 20 年度  
(2009 年 3 月)

東京海洋大学大学院  
海洋科学技術研究科  
食機能保全科学専攻  
中村真由美

# 目次

## 第1章 序論

第1節	研究の背景	1
第2節	色彩の解析に関する研究	1
第3節	伝熱様式と焼き色の付きやすさに関する研究	2
第4節	魚に関する報告	3
	本章引用文献	4

## 第2章 マダイ、ブリ、サワラを用いた実験および解析

第1節	目的	6
第2節	方法	
2.2.1	試料	6
2.2.2	焼成装置	6
2.2.3	計測(温度, 色彩, 重量, 含水率)	6
2.2.4	撮影	7
2.2.5	DSC	7
第3節	マダイを用いた実験および解析 —結果および考察—	
2.3.1	生から焦げるまで焼成実験	8
2.3.2	タンパク質変性に着目した実験	10
2.3.3	タンパク質変性の解析	13
2.3.4	乾燥と焦げの違いを確認する実験	17
2.3.5	焦げに着目した焼成実験	19
2.3.6	焦げの解析	23
2.3.7	黒く焦げるまで焼成実験	26
2.3.8	皮付きの試料の焼成実験	30
第4節	ブリを用いた実験および解析 —結果および考察—	
2.4.1	生から焦げるまで焼成実験	33
2.4.2	焦げに着目した焼成実験	35
2.4.3	焦げの解析	38
第5節	サワラを用いた実験および解析 —結果および考察—	
2.5.1	生から焦げるまで焼成実験	40
2.5.2	焦げに着目した焼成実験	43
2.5.3	焦げの解析	46
第6節	マダイ、ブリ、サワラの比較検討	47
	本章引用文献	53

<b>第3章</b>	<b>サケを用いた実験および解析</b>	
第1節	目的	55
第2節	方法	55
第3節	結果および考察	
3.3.1	生から焦げるまで焼成実験	55
3.3.2	焦げに着目した焼成実験	58
3.3.3	焦げの解析	62
第4節	マダイ，ブリ，サワラとの比較	63
	本章引用文献	64
<b>第4章</b>	<b>総括</b>	65
	謝辞	66

# 第1章 序論

## 第1節 研究の背景

焼き魚は量販店の惣菜やお弁当でよく見かけられ、広く親しまれている。日本人は焼き魚を好み、昼食ではサラリーマンの定食第1位、その他幕の内、駅弁、コンビニ弁、おにぎり、各種給食、家庭料理で食べられており、会席料理では「焼物」「あぶりもの」として不可欠で特に祝い膳の鯛塩焼きは古くから祝肴の代表である<sup>(1)</sup>。日本人は焼き魚をよく食べているが、家庭で魚を焼くとおおいが気になったり調理後の片づけが面倒であったりして、家庭で焼き魚をすることを敬遠する人もいると思われる。また、実際の調理過程では、焼き加減は経験的に決められていることが多いため、調理に不慣れな人にとっては焼き加減の調節が難しい。家庭で調理しなくても、スーパーやコンビニなどで、焼き魚を買うことはできるが、焼きたてが店頭で並んでいることは少なく、買う頃には焼かれてからかなりの時間が経っているように思われる。焼き色がつく過程をシミュレーションできるようになれば、焼き調理をプロの料理人でなくても最適に行う加熱機器の開発につながり、店頭で誰でも焼きたての魚を買うことができるようになると考えられる。よって本研究では、魚の焼成の定量化を目指して、魚の焼き色の速度論的解析を行うことを目的とした。

## 第2節 色彩の解析に関する研究

魚の焼き色を定量化するうえで、色彩は欠かすことの出来ない因子である。一般的に、ほどよい焼き色を呈して、おいしそうに見えるものが好まれるため、色彩はおいしさに関わる重要な要因である。

色彩測定は、食品の評価に幅広く利用されている。そのため、色彩と色彩変化をもたらす因子の関係を明らかにし、食品の最適な貯蔵または加工条件を解析している研究報告が多数ある。

色差計を用いた測定は、食品にセンサを接触させ、センサから出る光の反射によって色彩を判断する方法である。この方法で、Zhengyong et al.<sup>(2)</sup>はバナナの貯蔵中における色彩を測定し、貯蔵環境の温度および湿度との関係を解析して報告している。貝田ら<sup>(3)</sup>は、牛フィレ肉を熱板の上で焼いたときの、最適な焼き色を焼成温度と時間の関係から導いた。

CV(Computer Vision)測定は食品を撮影してその画像を読み取り、コンピュータ処理によって色彩を判断する方法であり、この測定方法を用いた研究報告がいくつかある。Emmanuel & Viviana<sup>(4)</sup>は、焼成したパン表面の焼き色と重量損失およびオーブンの温度の関係から、パンの焼き色を予測できることを示した。Franco et al.<sup>(5)</sup>は、ポテトチップの色彩と揚げ油の温度との関係から、高温では早く色彩が変化することを報告し、CV測定で得たRGBからL\*a\*b\*へ変換する方法を述べている。Fanbin et al.<sup>(6)</sup>は、アルミ缶に詰めたサケを等温処理し、色彩と加熱時間、温度との関係を調べ、重量損失やテクスチャー、チアミン含有量との関係も明らかにし、加熱処理したサケの品質を解析している。この報告では、100～131.1℃の範囲における加熱実験から、アレニウスの式を用いてL\*、b\*および $\Delta E^*$ の温度依存性における速度定数を求

めており、活性化エネルギーは 70~100kJ/mol であったと述べている。Chalida et al.<sup>(7)</sup> は、加熱したエビの貯蔵中における褪色を貯蔵温度、貯蔵時間、アスタキサンチン含有量と関係付けた。

このように多数の研究報告があるが、魚の焼成における焦げの解析についての報告は見当たらない。本研究では、試料を焼成したときの焼き色、試料表面の温度および焼成時間の関係から焼き色の解析を試みる。

### 第3節 伝熱様式と焼き色の付きやすさに関する研究

食品を加熱して食べることは人類が火を発見したときから行われている。いわかみ<sup>(8)</sup>、畑江&香西<sup>(9)</sup>は、調理操作について述べており、加熱操作は次のようにまとめられる。

加熱操作には、水を熱媒体とする「煮る、ゆでる、蒸す」などや、水を使わない「揚げる、炒める、焼く」方法がある。前者の加熱方法を湿式加熱というが、これは熱源の熱が鍋に伝わり、熱くなった鍋によって中の水が温まることで、水または水蒸気の対流によってその熱が食品に伝わる。この場合、熱の媒体は水なので加熱温度は 100℃を超えることはなく、熱源の種類はあまり大きな影響はない。後者は乾式加熱といい、「揚げる」場合は、鍋の中は油であり、水よりも温度を高くでき、食品は脱水されて油が食品へ吸収されるため、食品はカリっとしたテクスチャーとなるが、熱の伝わり方の点では、「煮る」や「ゆでる」と共通である。「炒める」場合は、鍋の中の油による対流伝熱および鍋からの伝導伝熱によって食品が加熱される。「焼く」場合は、「間接焼き」と「直火焼き」がある。「間接焼き」は、フライパンや鉄板の上に食品をのせて焼く方法とオーブンの中で焼く方法がある。フライパンの上で焼く場合はフライパンからの伝導伝熱によって食品が焼かれ、熱源の種類は関係しない。オーブンで焼く場合は、温められた空気からの対流伝熱、庫壁からの放射伝熱、天板からの伝導伝熱によって食品が加熱される。「直火焼き」は食品を直接ガスや炭などの熱源に対してかざして加熱する。熱源からの放射伝熱によって食品が加熱されるので、輻射熱の強さが食品の焼き上がりに影響する。

渋川<sup>(10)</sup>は、放射伝熱の強い熱源では食品の焼き色が付きやすいと述べている。いわかみ<sup>(8)</sup>によると、遠赤外線を放射する熱源を利用した場合には、食品の表面に熱が伝わりやすく、極浅い部分で熱に変わるため表面によい焦げ色が付きやすいといわれ、近赤外線は食品の内部に数ミリ程度の浸透があることが明らかになっており、そのため近赤外線での加熱は食品内部への熱の伝わり方が速くなる特徴がある。輻射加熱の場合、熱源から放射される波長によって、食品の加熱のされ方に差が生じてくる。すなわち、どのような放射特性を持つ熱源で食品を加熱するかによって、料理の成績に差が出てくることになる。佐藤ら<sup>(11)</sup>の研究報告によると、放射伝熱で加熱した場合、食品が受ける熱流束はほぼ一定であるため、食品の表面温度は上昇し続けるが、対流伝熱の場合は食品の表面温度が上昇すると食品が受ける熱流束が低下するため、食品の表面温度はほぼ一定となる。

以上のことから、食品を焼成するとき放射伝熱は有効であり、赤外線ヒータで焼成した試料の表面は温度が上昇しやすく、水分蒸発および着色が早く進行し、焼き色を効率よく付けられるといえる。また、近赤外線領域の放射率の高いヒータの方が、試料内部の水分蒸発が早いと

いえる。

放射伝熱の代表的な熱源は炭火であるが、炭火の温度調節は難しい。よって、本実験では近赤外線ヒータ(コーツヒータ)を用いることにした。

#### 第4節 魚に関する報告

魚は健康によい栄養素を豊富に含んでいるため、近年の健康志向の高まりからも注目を集めている。

魚には旬があり、時期によっては購入できないものもある。しかし、サケについては、たいのスーパーの魚売り場に養殖物のサケが出ており、一年を通して買うことができる。また、コンビニのおにぎりコーナーには必ずといってよいほど、サケおにぎりがあり、サケは日本人にとって親しみのある魚だと考えられる。

サケはたくさんの種類があり、日本の市場に出回っている一般的な6種類のサケ(シロサケ、ベニサケ、ギンサケ、キングサーモン、アトランティックサーモン、トラウト)の特徴を Table1 に示す。色々な種類のサケが出回っているが、本実験では、スーパーでいつでも同様なものを購入できるように、冷凍されている養殖物のギンサケを用いることにした。

サケは最も親しみがある魚だと思われたが、身の色がピンク色をしているので焼き色の解析が複雑になると考えた。そこで、はじめに白い身の魚の焼き色を解析することを検討し、タイ、ブリ、サワラを選択した。Table2 にタイ、ブリ、サワラの特徴をまとめた。タイはいわゆる白身魚であるが、ブリ、サワラは赤身魚に分類される。筋肉色素のミオグロビンや各種酵素、ビタミン類を多く含んでいる血合肉の量が、前者は少なく、後者は多い<sup>(12)</sup>。一般的に白身の魚は赤身の魚よりも鉄と脂肪(10.8g/100g)は少ないが、タンパク質(21.7g/100g)が豊富である<sup>(13)(14)(15)(16)</sup>。

魚肉に含まれる脂質は n-3 系多価不飽和脂肪酸に富んでおり、その主成分は EPA や DHA である。和田&後藤<sup>(17)</sup>、山中&田中<sup>(18)</sup>によると、EPA は血液中の中性脂肪の減少効果があり、動脈硬化を抑制し、DHA は血液中のコレステロールを低下させる作用があり、脳や神経の機能を向上させる働きがある。不飽和脂肪酸は酸化しやすい脂質だが、魚にはビタミン E も含まれているため、脂質の酸化がしにくいといえる。血合い部分にはアミノ酸の一種、タウリンが含まれ、これは血圧低下や悪酔防止などの効果があり、血液中のコレステロール量もコントロールして高脂血症を抑えるので、動脈硬化の進行を緩やかにして心臓病にかかりにくくする働きがある<sup>(13)(14)(15)(16)(18)</sup>。

Table1 サケの特徴<sup>(19)</sup>

	別名	生息域	日本での漁獲場	養殖場	日本で出回る割合	身の特徴(脂)	身の特徴(状態)	調理例
シロサケ	アキサケ、トキシラス	北太平洋、日本海北部、オホーツク海、ベーリング海	北海道、東北、北陸の沿岸		日本で獲れるサケの8割以上を占める	少ない	身がしまっている	燻製、塩焼き、缶詰、揚げ物、鍋物
ベニサケ		アラスカ、カナダ、ロシア				少ない	身がしまっている	燻製、塩焼き、缶詰、揚げ物、鍋物
ギンサケ		アメリカ、カナダの大西洋岸		チリ	天然物は1千～4千t、養殖物は3万～8万tが輸入	多い	身がしまっている	塩焼き、ステーキ、燻製、缶詰、シチュー
キングサーモン	マスノスケ	アラスカ、カナダ、ロシアのシベリア沿岸			毎年3千～8千tが輸入されている	多い	やわらかい	ステーキ
アトランティックサーモン		大西洋		ノルウェー、スコットランド、チリ、オーストラリア	ノルウェーから年間2万～3万t、チリから3千～4千tが輸入	多い	やわらかい	ステーキ
トラウト	マス			ノルウェー、チリ		多い	やわらかい	ステーキ

Table2 タイ、ブリ、サワラの特徴<sup>(13)(14)(15)(16)</sup>

	生息域	食べ物	産卵期	漁獲量	調理例
タイ	沿岸や大陸棚の底	甲殻類、貝類	3～4月頃		刺身、焼き物、蒸し物、煮物、揚げ物、鍋物、汁物
ブリ	沿岸からやや沖合の中・底層	魚類、イカ類	1～6月	天然物は4～5万t、養殖物は14万t前後	刺身、煮物(ブリ大根、アラ煮、かぶと煮)、塩焼き、照り焼き
サワラ	沿岸表層	イワシ類、イカナゴ、サバ類などの魚類	春から初夏		塩焼き、天ぷら、ムニエル、フライ

## 【本章引用文献】

- (1) 西出亨, 焼き魚・煮魚—製造管理とサケ, サンマ例焼き魚の微生物考察—, 海洋水産エンジニアリング 2005 年 8 月号
- (2)Zhengyong Yan, Maria J. Sousa-Gallagher and Fernanda A.R. Oliveira, Mathematical modelling of the kinetic of quality deterioration of intermediate moisture content banana during storage, Journal of Food Engineering 84(3), 359-367 (2008)
- (3)貝田さおり, 玉川雅章, 渋川祥子, 牛肉の熱板焼き調理における最適加熱条件, 日本家政学会誌 50(2), 147-154 (1999)
- (4)Emmanuel Purlis, Viviana O. Salvadori, Bread browning kinetics during baking, Journal of Food Engineering 80(4), 1107-1115 (2007)
- (5)Franco Pedreschi, Jorge León, Domingo Mery and Pedro Moyano, Development of a computer vision system to measure the color of potato chip, Food Research International 39(10), 1092-1098 (2006)
- (6)Fanbin Kong, Juming Tang, Barbara Rasco, Chuck Crapo, Kinetics of salmon quality changes during thermal processing, Journal of Food Engineering 83, 510-520 (2007)
- (7)Chalida Niamnuy, Sakamon Devahastin, Somchart Soponronnarit, G.S. Vijaya Raghavan, Kinetics of



astaxanthin degradation and color changes of dried shrimp during storage, Journal of Food Engineering 87(4), 591-600 (2008)

(8)いわかみ麻織, 炭の力 vol.5, 創森社, 2001 年

(9)畑江敬子, 香西みどり, 調理学, 東京化学同人, 2003 年

(10)渋谷祥子, 調理における加熱の伝熱的解析および調理成績に関する研究, 日本家政学会誌 49(9), 949-958 (1998)

(11)佐藤秀美, 畑江敬子, 島田淳子, 食品の焼き色に及ぼす伝熱方式の影響, 日本家政学会誌 50(9), 925~930 (1999)

(12)大鶴勝, 食品学・食品機能学, 朝倉書店, 2007 年

(13)野間佐和子, 旬の食材 春の魚, 講談社, 2004 年

(14)野間佐和子, 旬の食材 夏の魚, 講談社, 2004 年

(15)野間佐和子, 旬の食材 秋の魚, 講談社, 2004 年

(16)野間佐和子, 旬の食材 冬の魚, 講談社, 2004 年

(17)和田俊, 後藤直宏, 食品機能学—脂質—, 丸善, 2004 年

(18)山中英明, 田中宗彦, 水産物の利用—原料から加工・調理まで—, 成山堂書店, 2001 年

(19)鈴木平光, サケを食べれば若返る, たちばな出版, 2002 年

## 第2章 マダイ、ブリ、サワラを用いた実験および解析

### 第1節 目的

魚を焼成したときにどのような色彩の変化が起きるか調べ、焼成による焼き色を定量化して解析を行うために、身の色が白いマダイをモデルとして実験を行った。

さらに、身の色は白くても血合い肉が発達して脂が多いと思われるブリ、血合肉が発達しているがブリより脂質が少なく脂質割合はマダイに近いと考えられるサワラ、について焼成したときの焼き色の変化がマダイの場合とどのような差があるか、または同様であるのか調べるために実験を行った。

### 第2節 方法

#### 2.2.1 試料

マダイは愛媛県産養殖の刺身用、ブリは鹿児島県産養殖の切り身、サワラは岩手県産の切り身を実験当日に購入し、皮や骨を取り除き、背や腹側を側面として、厚さが2cmになるように成形した。試料はアルミホイルの上にのせ、熱源の下、約7cmに設置した。

#### 2.2.2 焼成装置

熱源はコーツヒータ(100V/750W/全長 270mm/発熱長 200mm, 坂口電熱㈱)を用いた。ヒータは操作に対する応答が早く、電圧を変えてヒータの温度を自由に変えることができる。

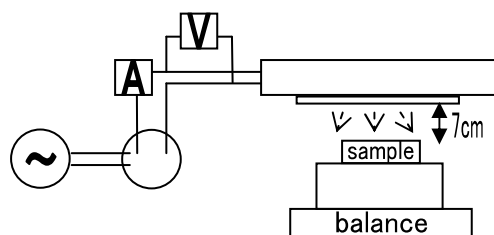


Fig.1 焼成装置

#### 2.2.3 計測(温度、色彩、重量、含水率)

試料表面温度は K 型熱電対( $\phi 0.5\text{mm}$ ) および簡易赤外温度計を用いて計測した。試料表面の焼き色は簡易分光色差計(NF333, 日本電色工業㈱)を用い、光源 D65, 2 度視野角に設定し、 $L^*a^*b^*$ について測定した。

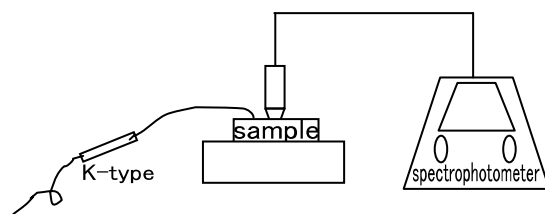


Fig.2 色差計と熱電対

試料台を電子天秤の上にのせ、試料を焼成しながら重量を計測し、重量損失を以下の式から求めた.

$$\text{Cook loss} = \frac{W_b - W_a}{W_b} \times 100\% \quad (1)$$

ここで,  $W_a$ : 焼成後の試料の重量[g],  $W_b$ : 焼成前の試料の重量[g]

含水率は, 常圧加熱乾燥法を用いて測定した.

$$\text{Moisture content} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\% \quad (2)$$

ここで,  $W_1$ : 乾燥前の試料の重量[g],  $W_2$ : 乾燥後の試料の重量[g]

#### 2.2.4 撮影

焼き色の傾向のみを把握するために, 実験場所で蛍光灯および自然光の中で撮影した.

#### 2.2.5 DSC

DSC 装置(Perkin-Elmer Pyllis1, (株)パーキンエルマージャパン)を用いて測定した. レファレンスは空パンとした. 実験当日に購入した刺身用のマダイの身を細かく切り, これを試料とした. 試料をパンに約 18mg 詰め, 25°Cで 1 分間保持してから 25~110°Cの範囲で 4 パターンの昇温速度(4,10,17,20°C/min)について測定を行い, 得られたピーク温度を読み取った.

測定後のパンに穴を開け, 恒温槽の中で 105°C24 時間放置し, 30 分間デシケータで冷却して, 重量を測定した. 乾物重量, 水分量, 含水率を求めた. 実験時には試料の乾物重量がわからないため, 試料重量を 1.0mg と仮定して測定しているので,  $\Delta H[\text{J/g}]$ は換算して求めた.

### 第3節 マダイを用いた実験および解析 —結果および考察—

#### 2.3.1 生から焦げるまで焼成実験

試料を焼成したときに、どのように焼き色がつくか調べるために、ヒータの電圧を一定に保って試料を生から焼成し、試料表面が約 200℃になるまで焼成した。試料のサイズは長さ[cm]×幅[cm]×厚さ[cm]が 6cm×4cm×2cm であった。一般的に色彩の変化は、(1)タンパク質の変性、(2)水分蒸発、(3)焦げの反応、(4)炭化反応、の4段階にわかれると考えられる。

実験結果から、試料表面温度が約 80℃になるまでにタンパク質が変性して身の色が白く明るくなり、 $L^*$ が最大値をとることがわかった(Fig.3, Fig.4, 6分20秒のとき)。続いて水分の蒸発によって $L^*$ が緩やかに減少した。試料表面温度が約 130℃に達すると焦げの反応が著しくなり、 $L^*$ の減少が大きくなった(Fig.3, 19分のとき)。 $L^*$ が約 40~50 のとき  $b^*$ が最大値となり  $a^*$ も増加しているため彩度  $C^*$ が大きいので、焼き色が鮮やかなきつね色に感じられた(Fig.3, Fig.4, 23分のとき)。三好ら<sup>(1)</sup>はブラウンルーでは $\Delta E=47$ 、肥後ら<sup>(2)</sup>はフライパン加熱による焦げでは $\Delta E=40$  がちょうどよい焦げ色としている。本実験では輻射加熱を用いており、これらの報告とは異なる伝熱様式であるが、試料を生から焼成したとき、 $L^*$ が最大となるところを基準値( $\Delta E=0$ )として焼き色を評価したとき、好ましい焼き色は $\Delta E=40\sim 50$  のときと思われ、これらの報告とほぼ一致した(Fig.5)。適当な焼き色がつくときは、 $b^*$ が最大値をとるときと考えられる。試料表面温度が 180℃になると、身が黒く焦げ付き、煙が生じて焦げたにおいがした(Fig.3, Fig.4, 39分のとき)。この現象は $a^*$ が最大値をとるとき、すなわち $L^*$ が約 30 のときに起こり始めると考えられる。その後、試料表面温度が上昇するほど、 $L^*a^*b^*$ とも減少した。

ここでは、焦げ色の直接的な要因を調べていないが、焦げ色はメイラード反応によると考えられる。メイラード反応は、初期、進行期、最終期の3段階に分けられるが、最終期で生じる褐色色素メラノイジンについては、反応が複雑で未解明なことが多い<sup>(3)</sup>。高度不飽和脂肪酸に富み、それが自動酸化を受けやすく、かつアミノ酸、タンパク質に富む食品では、脂質とアミノ化合物との反応による褐変が起きやすいといわれている<sup>(4)</sup>。魚は脂質やタンパク質を多く含んでいるので、メイラード反応が起きて褐変が起きていると考えられる。

五十嵐&宮澤<sup>(4)</sup>は、最終期で起こるストレッカー分解では、炭酸ガスや褐変反応に組み込まれるアミノレダクトン類、加熱香気が生成され、加熱香気の生成と強さ、種類には加熱温度が大きく影響すると述べている。なおに関してはいくつかの研究報告があり、石黒ら<sup>(5)</sup>は炭火で焼いた食品の香気成分、三原ら<sup>(6)</sup>は焼鮭の香気成分、笠原&大澤<sup>(7)</sup>はマアジの焼臭成分を分析している。焼成中、焦げの反応中は香気を感じるが、炭化反応が起きると黒い焦げが目立ち始め、試料から煙が出て、焦げ臭いにおいがした。炭化により生じるにの分析に関しては、報告が見当たらなかったが、焦げ臭いにおいが発生するとき、香気成分とは違う何かが生じているのではないかと思われる。

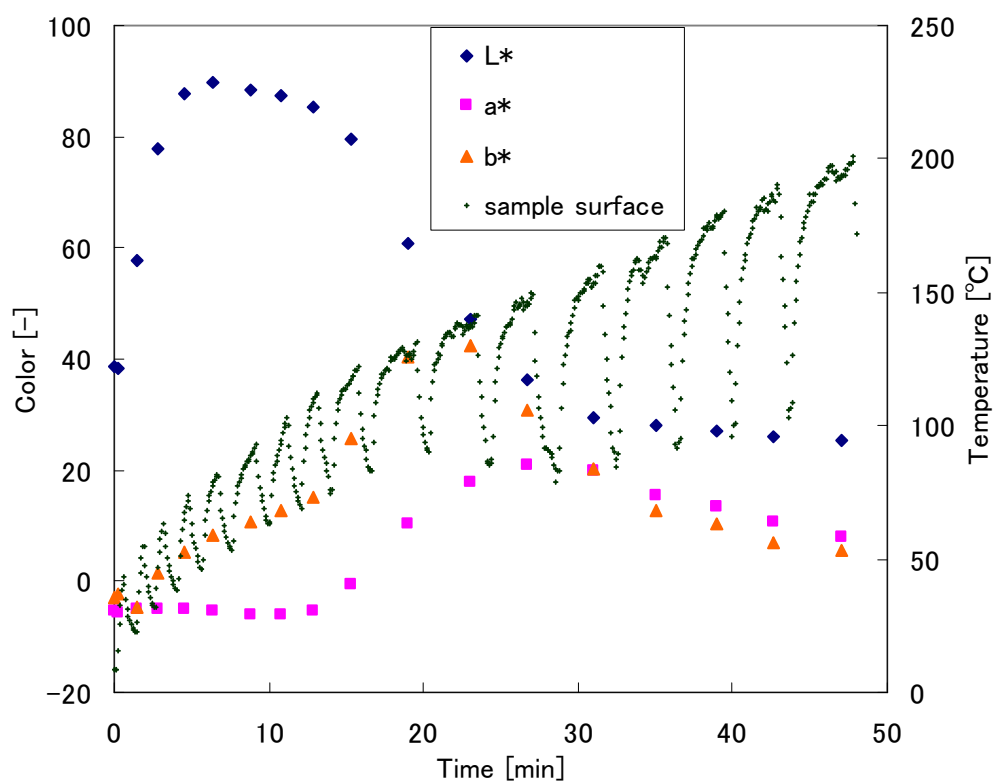


Fig.3 生から焼成したときの焼成時間に対する  $L^*a^*b^*$  および試料表面温度

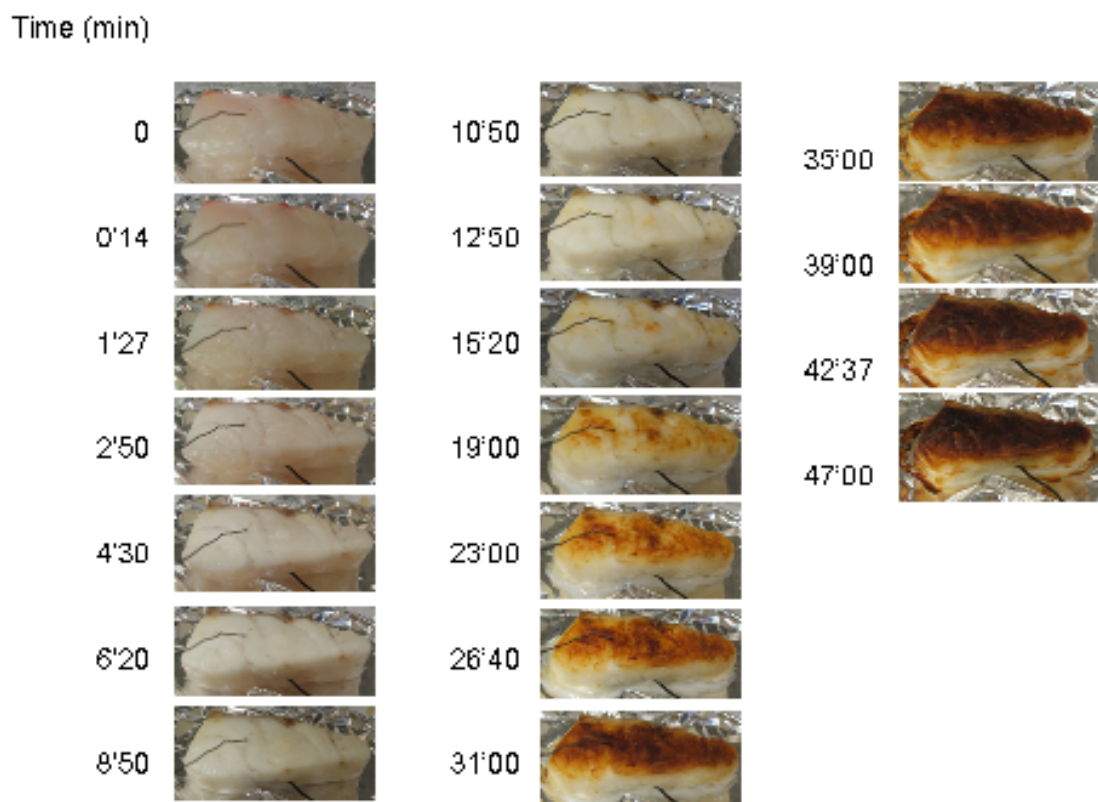


Fig.4 生から焼成したときの試料の写真

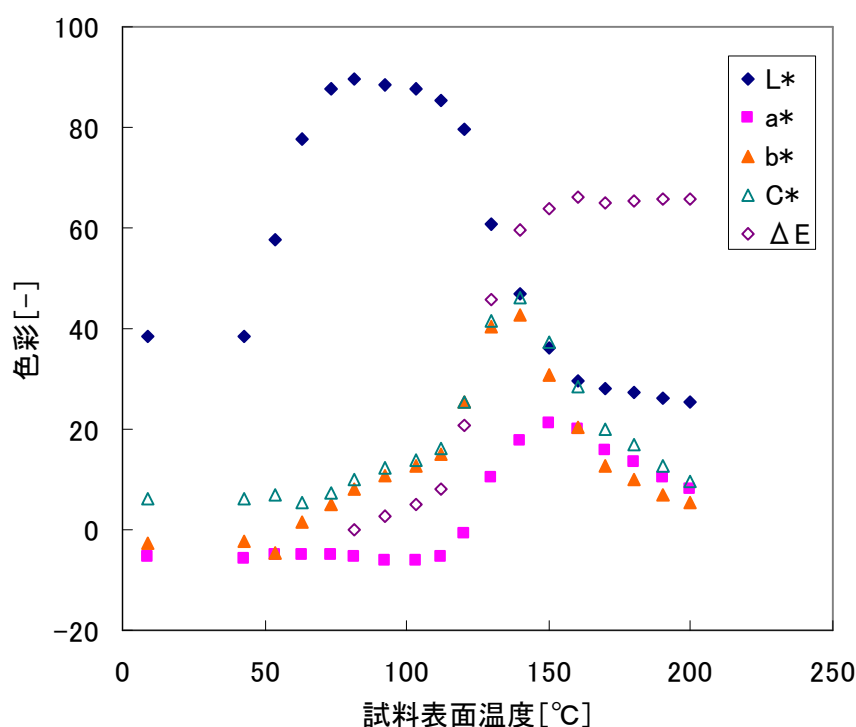


Fig.5 生から焼成したときの試料表面温度に対する  $L^*a^*b^*C^*\Delta E$

### 2.3.2 タンパク質変性に着目した実験

魚を生から焼成したとき、まずタンパク質変性により身の色が白く明るく変化する。畑江&香西<sup>(8)</sup>は、魚類筋肉中、タンパク質は20%程度を占め、その中で筋原線維タンパク質は50~70%ほどあり、筋原繊維タンパク質は加熱すると変性して凝固すると述べている。よって、焼成によって身の色が白くなる変化は、筋原繊維タンパク質であるミオシンやアクチンの変性によって起こると考えられる。

加熱によるタンパク質の変性を解析するために、DSC測定が行われている。ここでは、昇温速度を変えてDSC測定を行い、得られたピーク温度からタンパク質の変性を解析する。

Table.3~6に測定に関する事項をまとめた。大きなピークは45°C付近と72°C付近で確認された。45~72°Cの間にもピークが出たものがあつたが、ピークが小さかった。

Dagbjørn<sup>(9)</sup>は、タラを用いたDSC測定を行い、昇温速度10°C/minのときミオシンのピークは44.1±0.1°C、筋形質タンパク質は57.3±0.1°C、アクチンは76.1±0.7°Cで確認されたことを報告している。Magdalena & Krzysztof<sup>(10)</sup>は、ニジマスを用いて、昇温速度5°C/minでDSC測定を行ったとき、ミオシンは45.2±1.6°C、アクチンは75.9±0.7°Cでピークを確認したと述べている。本実験で確認されたピークはミオシンおよびアクチンと考えられる。

4 パターンの昇温速度について、それぞれピークが確認できた。経験的に、昇温速度が上がるにつれて、ピークが高温側へシフトするといわれているが、実験結果も高温側へシフトしていた。ここで得られたピークを用いて、タンパク質の変性を解析する。

Table.3 測定に用いたパンと試料の重量，試料の乾物重量，水分，含水率

	乾燥前			乾燥後				
	空パン[mg]	パン+試料[mg]	試料[mg]	パン+試料[mg]	試料[mg]			
1	23.63	41.33	17.70	28.22	4.59	4.59	13.11	74.07
2	24.11	41.99	17.88	29.06	4.95	4.95	12.93	72.32
3	23.79	40.01	16.22	27.91	4.12	4.12	12.10	74.60
4	24.14	41.98	17.84	28.63	4.49	4.49	13.35	74.83
5	24.02	43.78	19.76	28.97	4.95	4.95	14.81	74.95
6	24.16	40.75	16.59	28.55	4.39	4.39	12.20	73.54
7	24.19	42.69	18.50	28.90	4.71	4.71	13.79	74.54
8	23.77	41.27	17.50	28.30	4.53	4.53	12.97	74.11
9	23.46	41.30	17.84	28.09	4.63	4.63	13.21	74.05
10	23.82	44.73	20.91	29.15	5.33	5.33	15.58	74.51
11	23.75	42.90	19.15	28.49	4.74	4.74	14.41	75.25
12	23.90	43.51	19.61	29.06	5.16	5.16	14.45	73.69
平均			18.3			4.7	13.6	74.2

Table.4 測定に用いた 12 検体の昇温条件

	レファレンス	仮試料重量[mg]	初期温度[°C]	到達温度[°C]	昇温速度[°C/min]
1	empty pan	1.00	25.00	110.00	4.00
2	empty pan	1.00	25.00	110.00	4.00
3	empty pan	1.00	25.00	110.00	4.00
4	empty pan	1.00	25.00	110.00	10.00
5	empty pan	1.00	25.00	110.00	10.00
6	empty pan	1.00	25.00	110.00	10.00
7	empty pan	1.00	25.00	110.00	17.00
8	empty pan	1.00	25.00	110.00	17.00
9	empty pan	1.00	25.00	110.00	17.00
10	empty pan	1.00	25.00	110.00	20.00
11	empty pan	1.00	25.00	110.00	20.00
12	empty pan	1.00	25.00	110.00	20.00

Table.5 検出された Peak I における温度とエンタルピー

	Peak I				
	オンセット[°C]	ピーク[°C]	エンド[°C]	エンタルピー[J/g]	仮エンタルピー[J/g]
1	37.171	41.328	45.066	2.4	10.919
2	40.183	42.389	44.892	1.1	5.210
3	39.792	41.438	43.690	0.8	3.228
4	40.487	43.729	46.537	2.8	12.755
5	39.148	44.004	47.330	4.7	23.142
6	39.629	44.165	48.105	4.3	18.982
7	39.800	44.789	47.928	4.0	19.013
8	40.398	43.720	48.017	2.5	11.410
9	40.754	43.949	48.752	2.3	10.812
10	43.282	46.973	51.899	4.0	21.107
11	43.187	47.091	51.547	3.8	18.097
12	42.677	47.206	51.185	4.6	23.812

Table.6 検出された Peak II における温度とエンタルピー

	Peak II			
	オンセット[°C]	ピーク[°C]	エンド[°C]	エンタルピー[J/g]
	65.246	69.113	72.109	0.9
	65.113	69.454	71.448	0.9
	65.960	69.138	72.609	0.7
	67.285	71.788	74.534	1.1
	67.989	72.162	74.714	1.3
	69.187	72.284	75.112	0.7
	69.153	72.961	76.194	0.9
	68.904	72.906	76.214	1.0
	68.638	72.371	76.767	1.0
	68.269	75.139	78.628	1.4
	72.140	75.197	78.468	0.9
	69.747	74.938	78.659	1.1



### 2.3.3 タンパク質変性の解析

タンパク質の変性は、物質 A が加熱によって変性した物質 P が生じて起きていると考え、未変性濃度 C は一次的に変化すると仮定すると、(3)式が成り立つ。未変性濃度を無次元化したものを X とすると、温度一定の条件下では、時間 t のときの未変性濃度は(4)式で表される。

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (3)$$

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = \ln X = -kt \quad (4)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

ここで、 $C_t$ ：時間 t における未変性濃度、 $C_0$ ：時間 0 における初期の未変性濃度、X：無次元化した未変性濃度、k：速度定数、t：時間、 $k_0$ ：頻度因子、T：温度、 $E_a$ ：活性化エネルギー、R：ガス定数=8.3142[J/(mol・K)]

DSC 測定の結果から速度定数を求めるために、Dynamic method を用いた。Dynamic method は、昇温速度を変化させて測定し、それぞれ得られたピークを以下の式に従ってプロットすることで、活性化エネルギーおよび頻度因子を求める方法である<sup>(11)</sup>。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \ln\left(\frac{ZR}{E_a}\right) - \left(\frac{E_a}{RT_{\max}}\right) \quad (6)$$

$$\ln kd = -\frac{E_a}{RT} + Z \quad (7)$$

ここで、 $\beta$ ：昇温速度[°C/min]、 $T_{\max}$ ：吸熱ピーク[K]、R：ガス定数=8.3142[J/(mol・K)]、Z：頻度因子[1/min]、 $E_a$ ：活性化エネルギー[J/mol]、kd：変性速度定数[1/min]

2.3.2 より、ピーク温度は 2 つ確認され、Peak I はミオシン、Peak II はアクチンと考えられる。(6)、(7)式に実験値を当てはめ、ミオシンおよびアクチンの変性速度定数を求めた(Fig.6, Fig.7)。ミオシンの変性については、頻度因子  $k_0=6.47 \times 10^{36}$ [/sec]、活性化エネルギー  $E_a=55.32$  [kcal/mol]=231.54[kJ/mol]となり、アクチンについては、頻度因子  $k_0=2.20 \times 10^{40}$ [/sec]、活性化エネルギー  $E_a=65.79$  [kcal/mol]=275.36[kJ/mol]となった。求められた値を用いて、ミオシンおよびアクチンそれぞれの無次元化した未変性濃度を計算した。

ミオシンとアクチンのタンパク質中における存在割合は、新井<sup>(12)</sup>によると、魚類の骨格筋はウサギ骨格筋にほぼ当てはまり、筋原線維中にミオシンが 55～60%、アクチンが 20%の割合である。よって、タンパク質中にミオシンが 60%、アクチンが 20%の割合で存在するとみなし、解析したミオシンとアクチンの未変性濃度にこの存在割合を乗じて、両者を足し合わせた。ここでは、ミオシンとアクチンの変性率を色彩の変化の指標とするため、両者を足して 100%

となるように換算し、無次元化した未変性濃度を求めた。

2.3.1 の結果から、タンパク質の変性による  $L^*$  の増加が著しかった。無次元化した  $L^*$  の値の変化が、無次元化した未変性濃度の変化と等しいとすると、(8)式が成り立つ。

$$X = Y = \frac{(L - L_f)}{(L_i - L_f)} \quad (8)$$

ここで、 $X$ ：無次元化した未変性値、 $Y$ ：無次元化した  $L^*$  の割合、 $L$ ： $L^*$  値、 $L_i$ ：初期  $L^*$  値、 $L_f$ ：最終  $L^*$  値

タンパク質過程の色彩値を解析するために、複数の試料を用いた実験を行った。生から試料表面が所定の温度(50,60,70,80,100℃)に達するまで焼成し、到達したら焼成をやめて色彩測定を行った。温度の計測は1秒ごとであり、Fig.8 に焼成時間に対する試料表面温度を示す。タンパク質過程の  $L^*$  の計算には、100℃まで焼成したときの試料表面温度を用いて計算した。 $L^*$  を無次元化するとき、初期値  $L_i$  は時間 0 のときの  $L^*$  値とし、ここでは 5 検体の初期値の平均をとった。最終値  $L_f$  は、タンパク質の変性が完了して  $L^*$  が最大値となると考え、2.3.1 の結果をふまえると、試料表面温度が約 80℃に達したときを終点とみなすことにした。ここでは、80℃まで焼成したときの  $L^*$  値を最終値とした。

Fig.9 に  $L^*$  の実測値、計算値、100℃まで焼成したときの試料表面温度をまとめた。ミオシンとアクチンを考慮して計算した  $L^*$  値は、試料表面温度が約 50℃で  $L^*$  の値が急激に増加し、約 50～80℃までは  $L^*$  の変化がゆるやかで、80℃付近で再び増加し、2 段階に  $L^*$  が増加した。これは実測値と一致せず、実測値はアクチンの変性によって  $L^*$  が増加していた。このことから、アクチンの変性率を 100%として  $L^*$  値を計算したところ、実測値とほぼ一致した。よって、タンパク質変性による  $L^*$  の変化は、アクチンの変性の影響が大きく、アクチンを指標として  $L^*$  を計算で求められると考えられる。

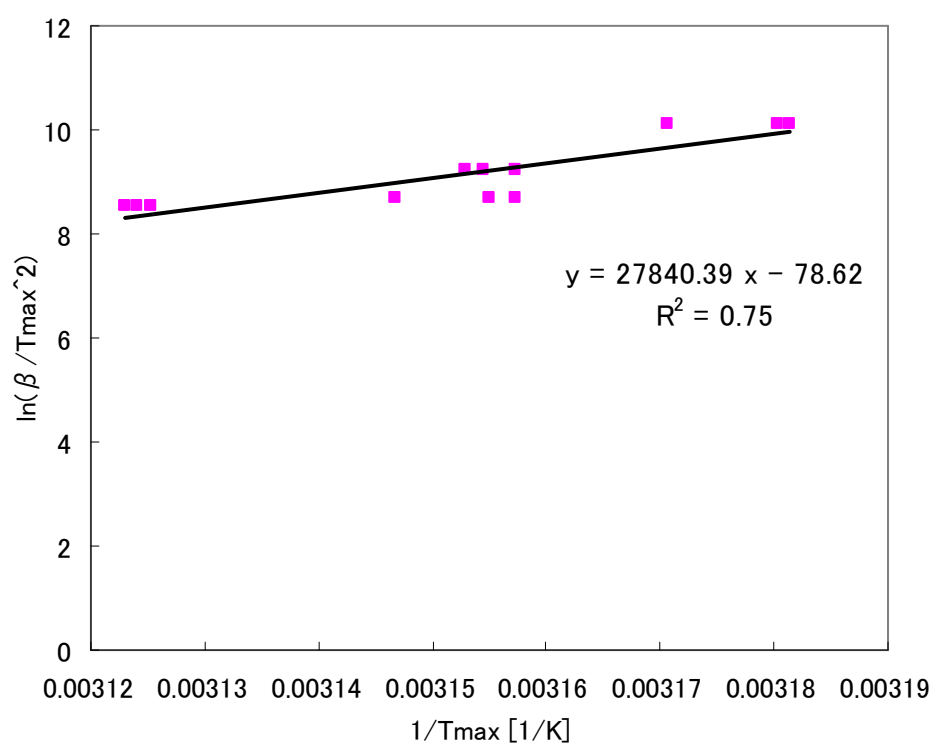


Fig.6 ミオシンの変性速度

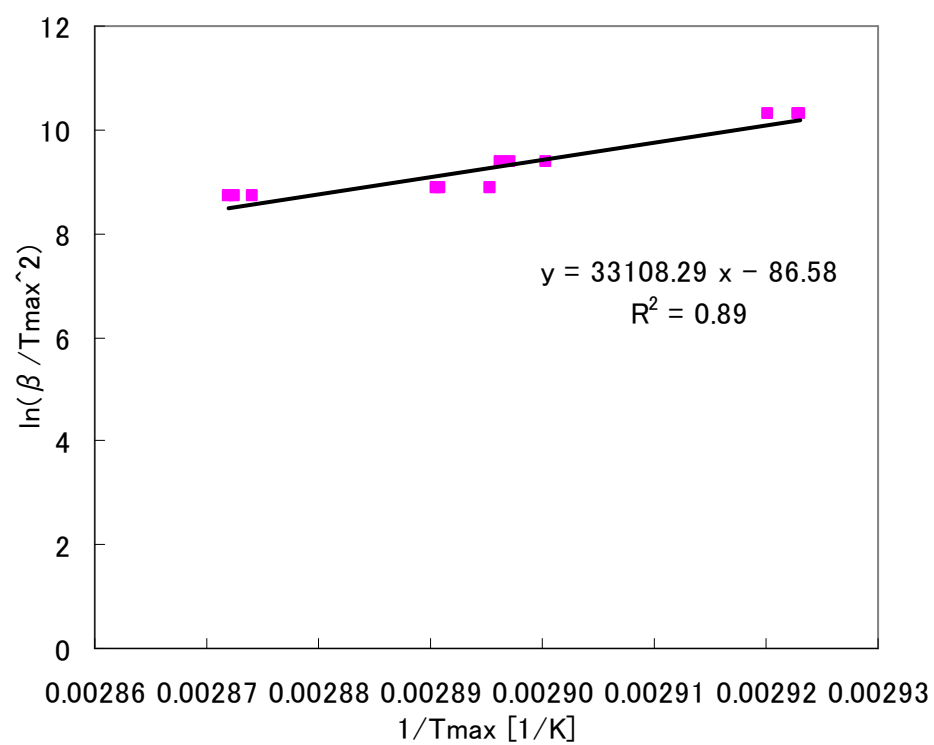


Fig.7 アクチンの変性速度

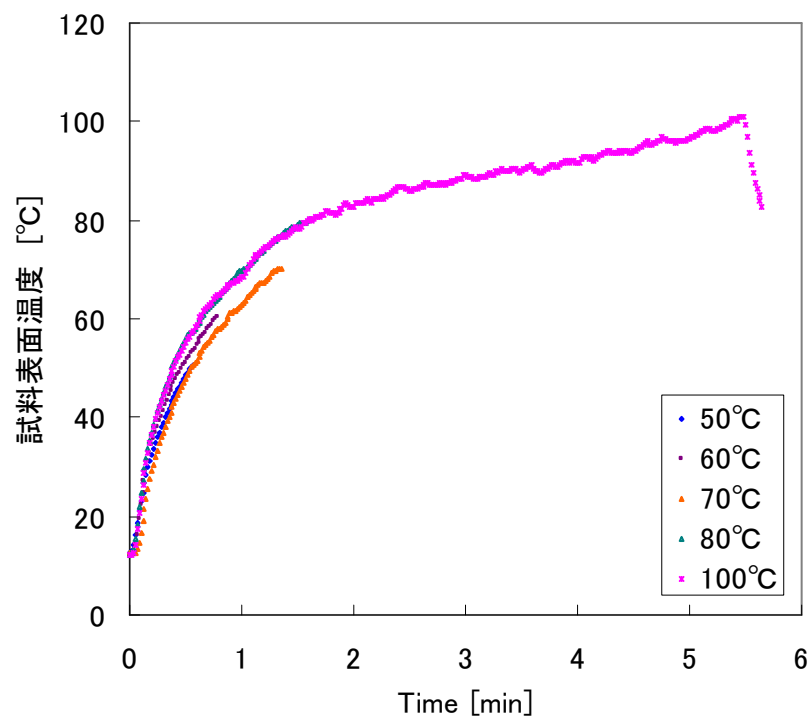


Fig.8 焼成時間に対する複数の試料の表面温度

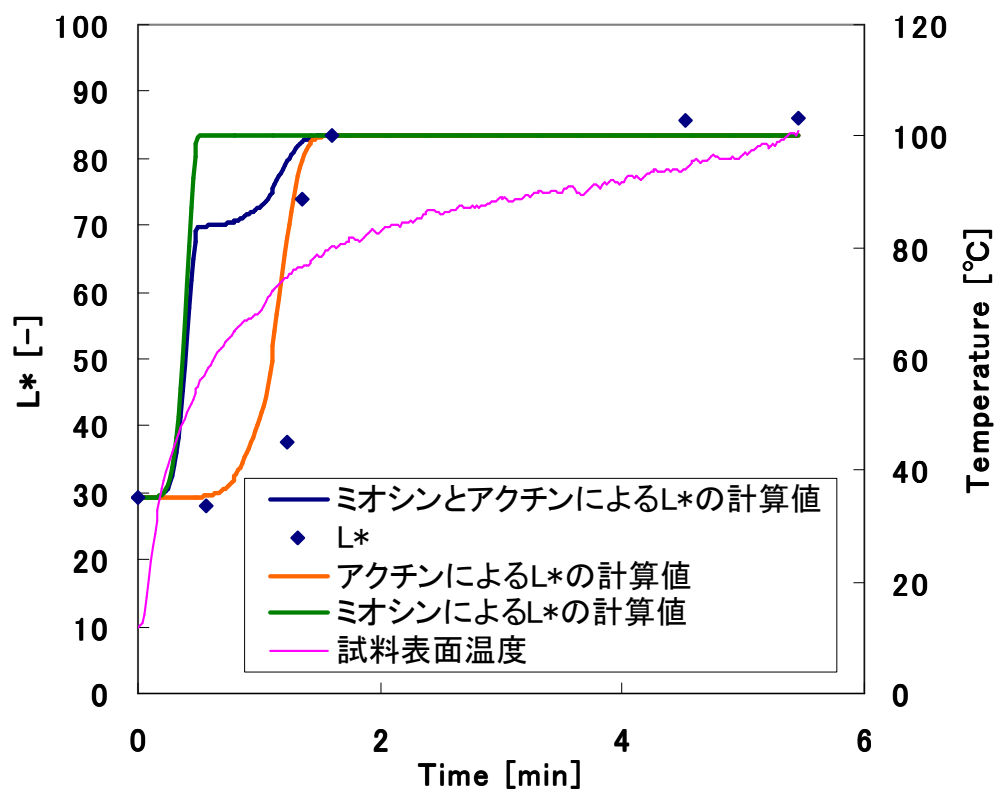


Fig.9 生から焼成したときの焼成時間に対する L\*の実測値，計算値，試料表面温度

### 2.3.4 乾燥と焦げの違いを確認する実験

100℃で焼成したとき、試料表面の色は変化しているが、乾燥か焦げによるものなのか調べた。試料を蒸し続けたときの色彩値と、試料を約 15 分間蒸してから恒温槽に入れて 70℃にさらしたときの色彩値および 100℃にさらしたときの色彩値を比較した。

恒温槽で加熱した場合、試料表面温度は庫内温度より約 5～7℃低かった(Fig.10)。Fig.11 に加熱時間に対する色彩を示す。蒸し続けたものは L\*がほとんど変化しなかったのに対し、恒温槽で加熱したものは L\*が減少し、b\*がやや増加したが、a\*は変化がなかった。Fig.12 に加熱時間に対する重量を示す。恒温槽で加熱したものは重量損失が大きく、水分が蒸発したことによると考えられる。Fig.13 に試料の写真をまとめた。90 分経過したとき、恒温槽で加熱したものは試料表面が薄いクリーム色になっていた。よって、乾燥によって試料表面の色彩が変化することが明らかとなった。

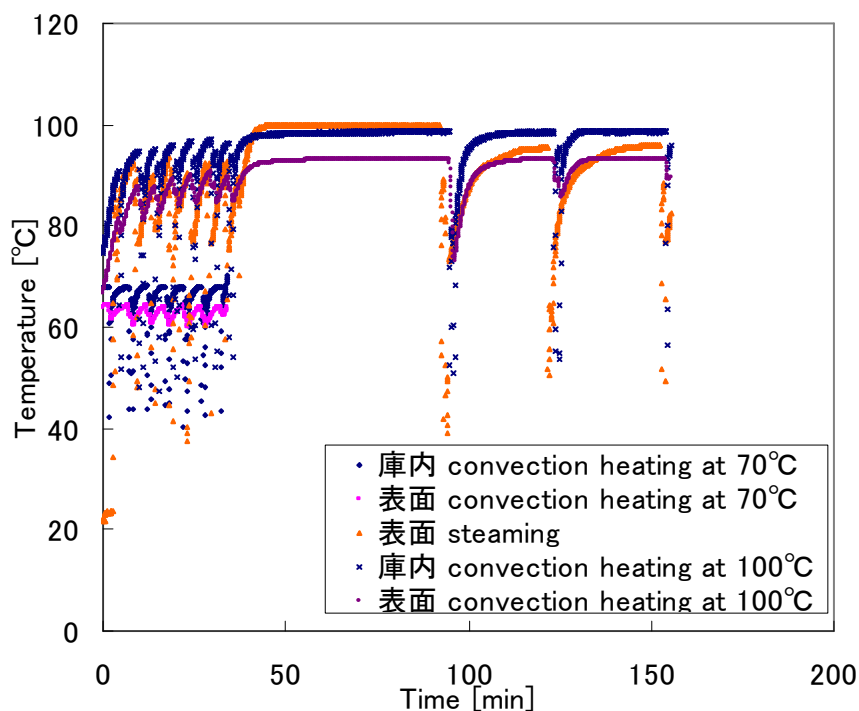


Fig.10 加熱時間に対する試料表面温度および恒温槽内の温度

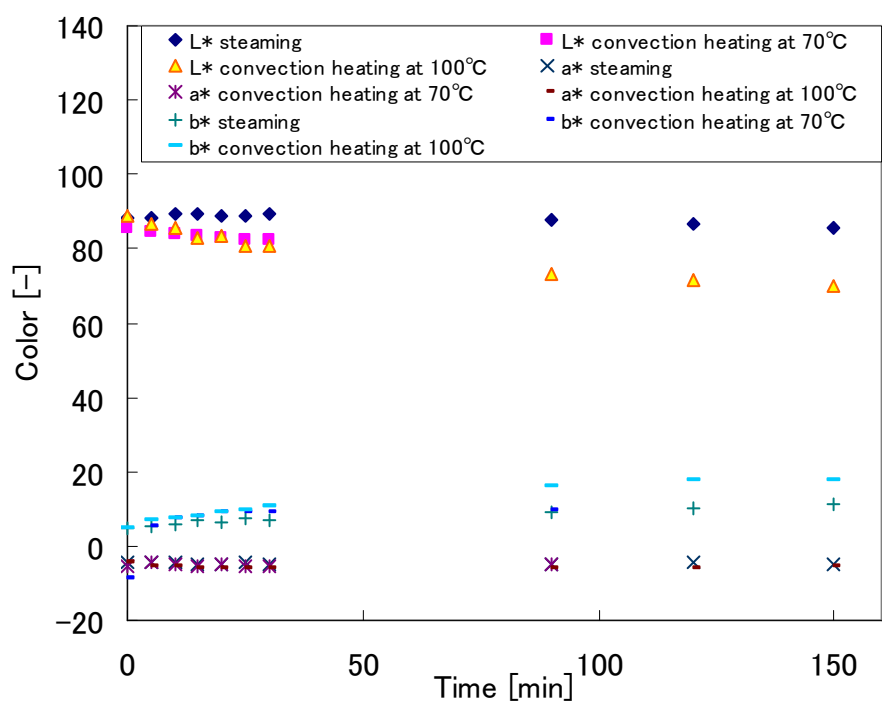


Fig.11 加熱時間に対する L\*a\*b\*

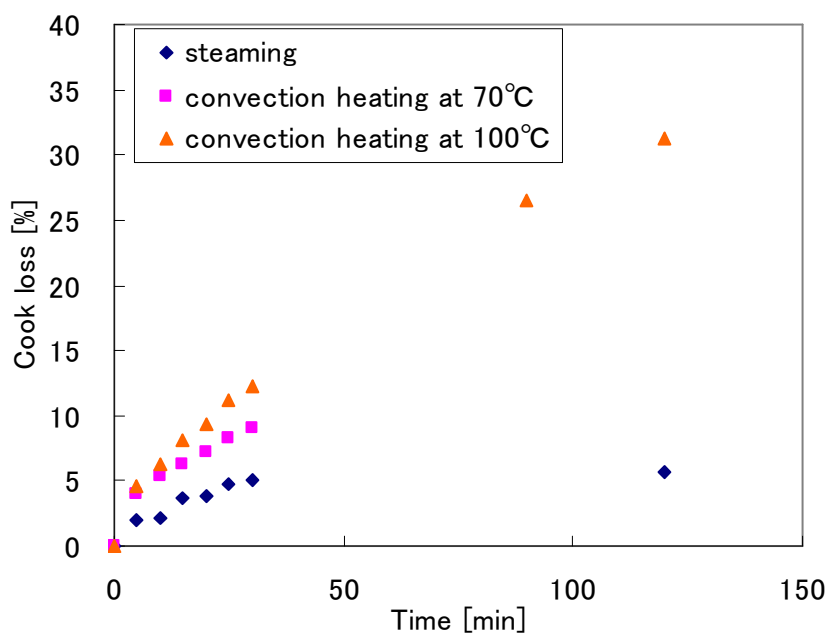


Fig.12 加熱時間に対する重量損失

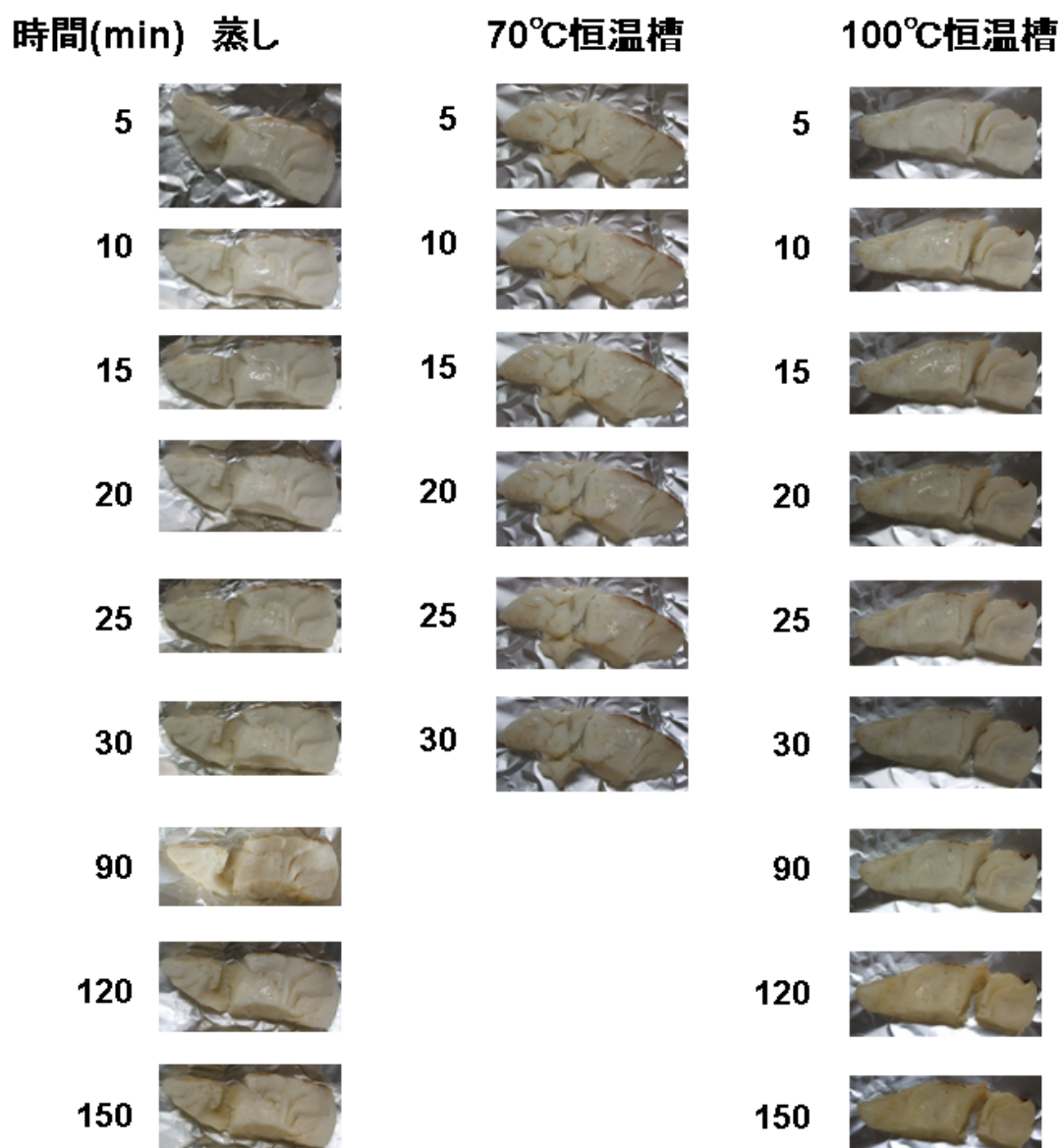


Fig.13 蒸し続けた試料および恒温槽で加熱した試料の写真

### 2.3.5 焦げに着目した焼成実験

焦げの反応による色彩の変化を詳しく調べるために、試料を蒸してから焼成する実験を行った。試料のサイズは Table.3 にまとめた。

Table.3 試料サイズ(Length[cm]×Width[cm]×Thick[cm])

所定の温度	100℃	110℃	120℃	130℃	140℃	150℃
サイズ	4×3×2	7×2.5×2	6×3×2	7×2×2	7×3×2	7×3×2

試料を約 15 分間蒸してタンパク質変性による色彩の変化を除いた状態から焼成した。蒸した直後に色彩の測定を行い、これを時間 0 とし、焼成を開始した。ヒータの電圧を調節することで、試料表面温度を所定の温度(100,120,130,140,150℃)に保って、約 30 分間、同一の試料を焼成し続け、経時的に色彩を測定した。測定中はヒータの電源を OFF にし、測定後、再び電源を ON にして焼成した。

所定の温度に達するまでの時間は、100℃で 2 分 20 秒、110℃で 6 分、120℃で 3 分、130℃で 3 分 45 秒、140℃で 12 分、150℃で 15 分であった(Fig.14)。

蒸してから所定の温度(100,110,120,130,140,150℃)で焼成したときの色彩変化を総合して 3 次元グラフに表した(Fig.15)。温度が異なっても、色彩の軌跡は同様であることがわかった。

L\*を焼成時間に対してプロットすると、焼成温度および焼成時間が増加するにつれて L\*の減少は大きくなることがわかった(Fig.16)。a\*および b\*は複雑に変化しているが、L\*と相関性があった(Fig.17, Fig.18)。L\*の変化は焼成時間に対して単調に減少するので、L\*が焼成過程の焼き色の指標となるか検討した。

焦げについては反応が複雑なため明確な始点と終点が明確でない。L\*の変化に着目して焦げの反応を考察すると、焦げの開始点に関しては、2.3.4 の乾燥による色彩の変化から、100℃で加熱したときは乾燥によって L\*が減少していることが明らかとなり、2.3.1 および 2.3.5 の結果から、110℃に達した頃から焦げのような部分が見られ始めた。よって、100℃は乾燥による水分蒸発を無視できないと考え、焦げの開始点は焦げが生じ始めたと思われる 110℃からとし、焦げの初期値は試料表面温度が 110℃に達したときの L\*の値とする。終点に関しては、2.3.1 で、a\*が最大値をとるとき、すなわち L\*が 30 に達したときから、試料が黒くなって炭化反応が起こると考えられ、2.3.5 の結果から約 30 で平衡値をとると思われたため、焦げの最終値は L\*が 30 のときとする。



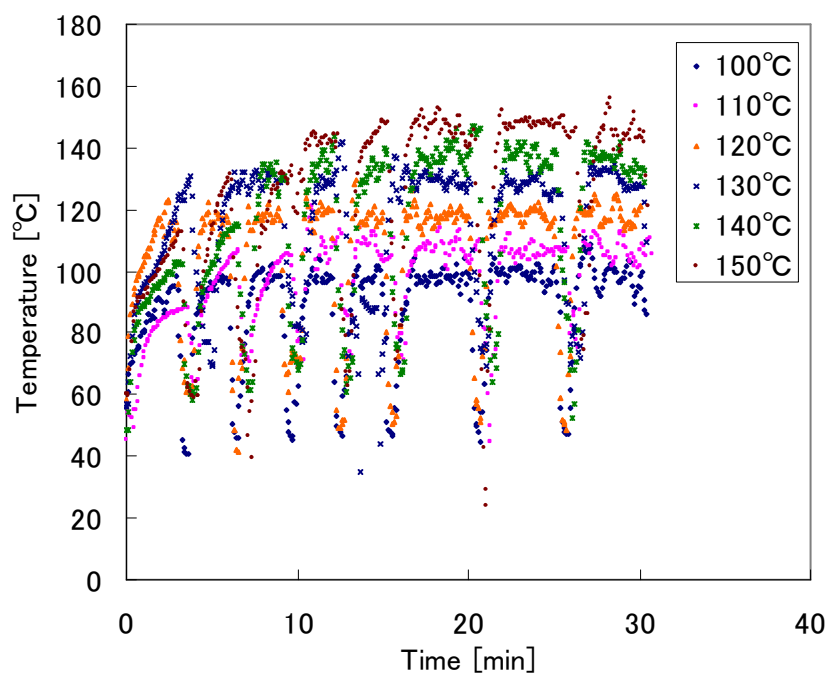
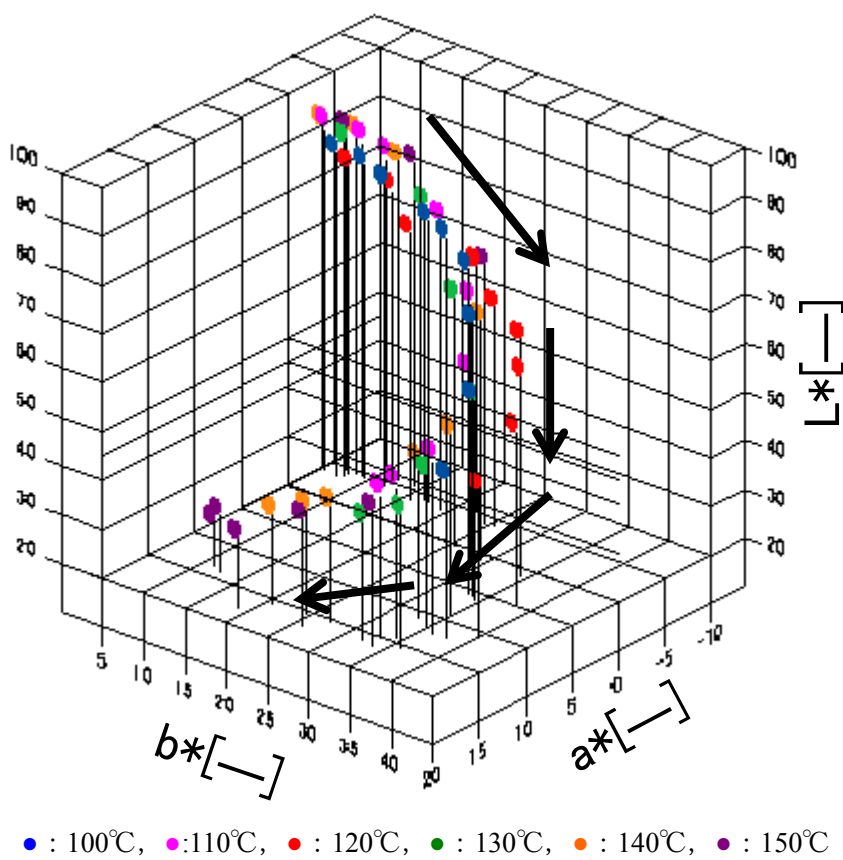


Fig.14 蒸してから焼成したときの焼成時間に対する試料表面温度



● : 100°C, ● : 110°C, ● : 120°C, ● : 130°C, ● : 140°C, ● : 150°C

Fig.15 蒸してから焼成したときの L\*a\*b\*グラフ

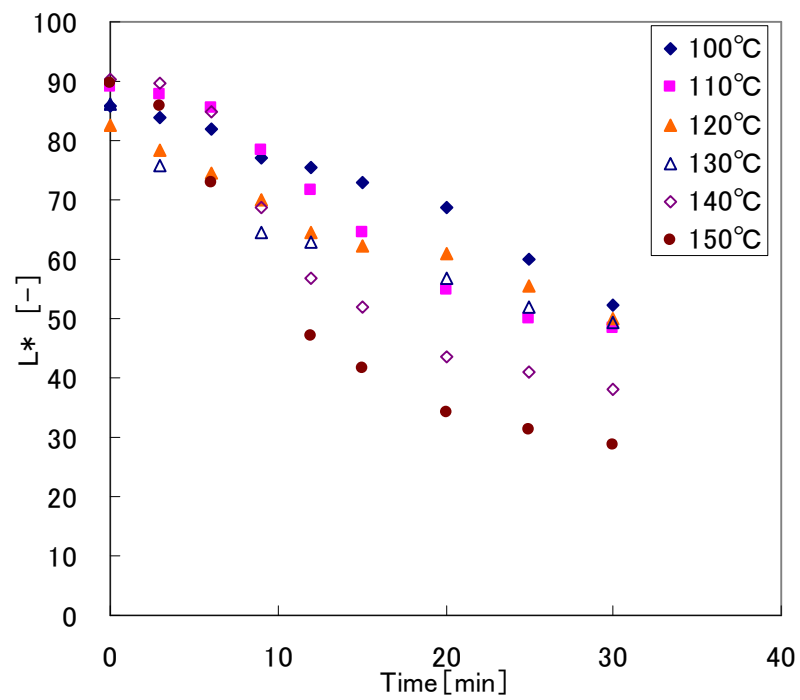


Fig.16 蒸してから焼成したときの焼成時間に対する  $L^*$

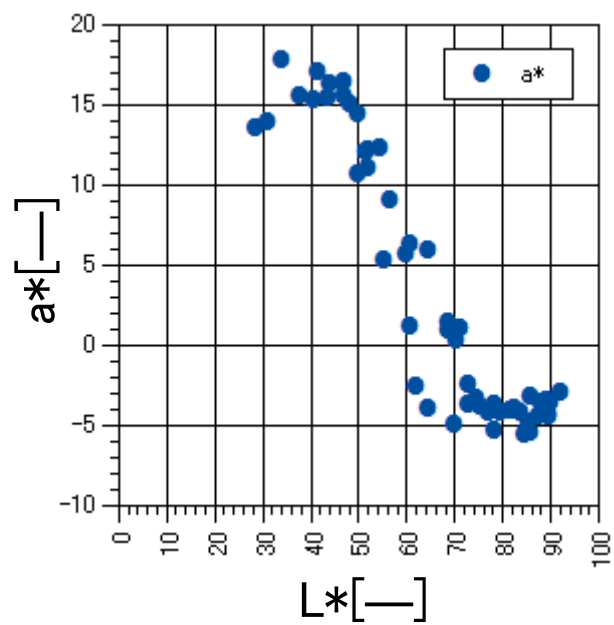


Fig.17 蒸してから焼成したときの  $L^*$ - $a^*$  グラフ

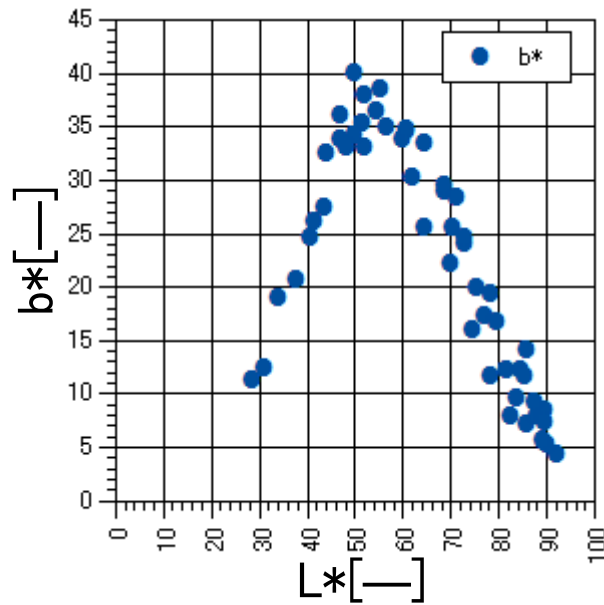


Fig.18 蒸してから焼成したときの L\*-b\*グラフ

### 2.3.6 焦げの解析

2.3.5 から,  $L^*$  を焦げの指標と仮定し,  $L^*$  は焼成時間に対して一次的に変化するとみなす. 焦げは, 試料表面の物質 A が加熱によって, 焦げた物質 P に変化して起こるとすると, (9)式が成り立つ. 物質 A の濃度 C の変化が, 無次元化した  $L^*$  の変化と等しいとすれば, (10)式が成り立つ.

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (9)$$

$$C = Y = \frac{(L - L_f)}{(L_i - L_f)} \quad (10)$$

ここで, C : 焦げに変化する物質の濃度, k : 速度定数, t : 時間, Y : 無次元化した  $L^*$  の割合, L :  $L^*$  値,  $L_i$  : 初期  $L^*$  値,  $L_f$  : 最終  $L^*$  値

時間 t における無次元化した  $L^*$  の値は(11)式で求められる. (11)式は RKG 法(Runge-Kutta-Gill method)を用いて数値解析を行って解き,  $L^*$  の焼成時間による変化を求めた.

$$\frac{dY}{dt} = -kY \quad (11)$$

ここで, Y : 無次元化した  $L^*$  の割合, t : 時間, k : 速度定数

試料表面温度 T が一定であれば, その温度での速度定数 k は一定となる. 無次元化した  $L^*$

が一次的に変化するとしているので(12)式が成り立ち、速度定数  $k$  は無次元化した  $L^*$  を焼成時間に対して対数プロットしたグラフの傾きとなる。所定の温度ごとに求められた速度定数  $k$  を温度の逆数  $1/T$  に対して対数プロットし、直線性が得られれば、Arrhenius の(13)式が成り立ち、活性化エネルギー  $E_a$  および頻度因子  $k_0$  を求めることができる。

$$\ln Y = -kt \quad (12)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (13)$$

ここで、 $Y$ ：無次元化した  $L^*$  の割合、 $k$ ：速度定数、 $t$ ：時間、 $k_0$ ：頻度因子、 $T$ ：温度、 $E_a$ ：活性化エネルギー、 $R$ ：ガス定数=8.3142[J/(mol・K)]

しかし、2.3.5 の焼成方法では、同一試料について焼成と色彩測定を繰り返していることから、試料表面温度  $T$  が常に一定ではない。そこで、未知数である活性化エネルギー  $E_a$  および頻度因子  $k_0$  を次のように計算で求めることにした。

活性化エネルギー  $E_a$  を仮定し、試料表面温度から  $L^*$  を計算し、実測値と計算値の誤差が最小になるような頻度因子  $k_0$  を黄金分割法(Golden Section method)によって求めた。この計算には、2.3.5 で、蒸してから試料表面を所定の温度(130, 140, 150℃)に保って実験したときの、焼成時間に対する試料表面温度および焼成時間に対する無次元化した  $L^*$  の値を用いた。

誤差が最も小さくなったときの活性化エネルギー、頻度因子および誤差は Table.8 のようになった。まず、活性化エネルギーの平均値を求めたところ、 $E_a=50666.7$ [J/mol]となった。この値を用いて再び黄金分割法によって頻度因子を求めたところ、 $k_0=8.16 \times 10^3$ [sec]となった。

求めた活性化エネルギー  $E_a$  および頻度因子  $k_0$  から、試料表面温度が変化した場合、すなわち生から焼成したときの  $L^*$  の値を計算した。 $a^*$  および  $b^*$  に関しては、2.3.5 より  $L^*$  と相関性があることから、 $a^*-L^*$  および  $b^*-L^*$  のグラフ(Fig.17, Fig.18)をもとに実験式を立てた((14), (15)式)。時間ごとに計算で求めた  $L^*$  の値をこれらの式に当てはめて、 $a^*$  および  $b^*$  を求めた。

$$a^* = 4.23 \times 10^{-4} \times L^{*3} - 7.34 \times 10^{-2} \times L^{*2} + 3.49 \times L^* - 3.35 \times 10 \quad (14)$$

$$b^* = 3.98 \times 10^{-4} \times L^{*3} - 9.25 \times 10^{-2} \times L^{*2} + 6.23 \times L^* - 9.63 \times 10 \quad (15)$$

Fig.19 に焼成時間に対する  $L^*a^*b^*$  の実測値、計算値、試料表面温度をまとめた。計算値はほぼ実測値と一致したといえる。再現性をとるために、生から焼成する実験をしたときの、焼成時間に対する  $L^*a^*b^*$  の実測値、計算値、試料表面温度は Fig.20 のようになり、計算値は実測値と合っていた。よって、焼成温度、焼成時間、 $L^*$  の値がわかれば、焦げによる焼き色の解析ができるといえる。

Table.8 黄金分割法で求めた活性化エネルギー，頻度因子，用いたデータとの誤差

	$E_a$ [J/mol]	$k_0$ [/sec]	誤差
130℃	50000	5.69E+03	-7.15E-03
140℃	47000	2.41E+03	-2.54E-02
150℃	55000	3.76E+04	-1.95E-03
平均	50666.7		
130℃	50666.7	6.98E+03	-7.14E-03
140℃	50666.7	7.40E+03	-2.56E-02
150℃	50666.7	1.01E+04	-3.16E-03
平均		8.16E+03	

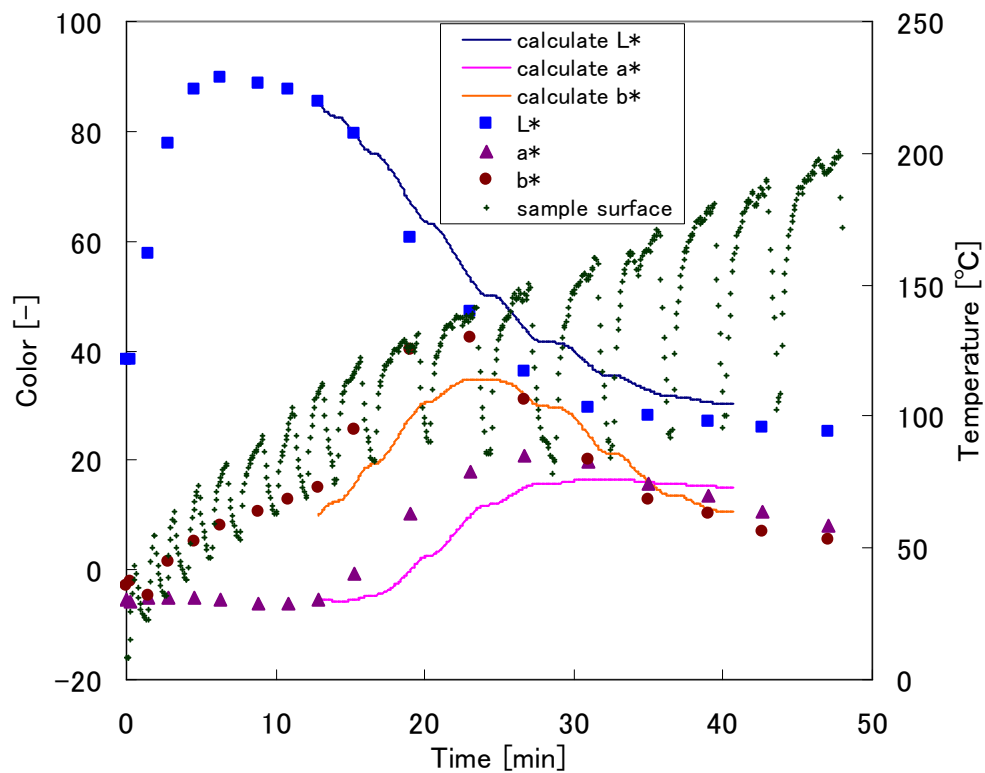


Fig.19 生から焼成したときの焼成時間に対する  $L^*a^*b^*$  の実測値，計算値，試料表面温度

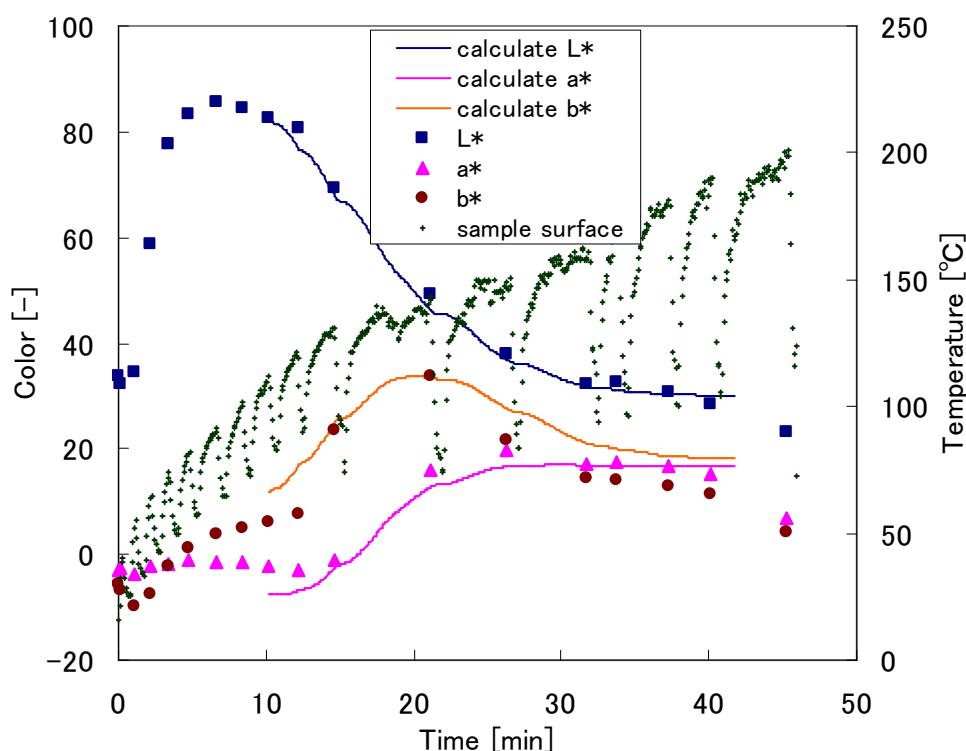


Fig.20 生から焼成したときの焼成時間に対する  $L^*a^*b^*$  の実測値，計算値，試料表面温度

### 2.3.7 黒く焦げるまで焼成実験

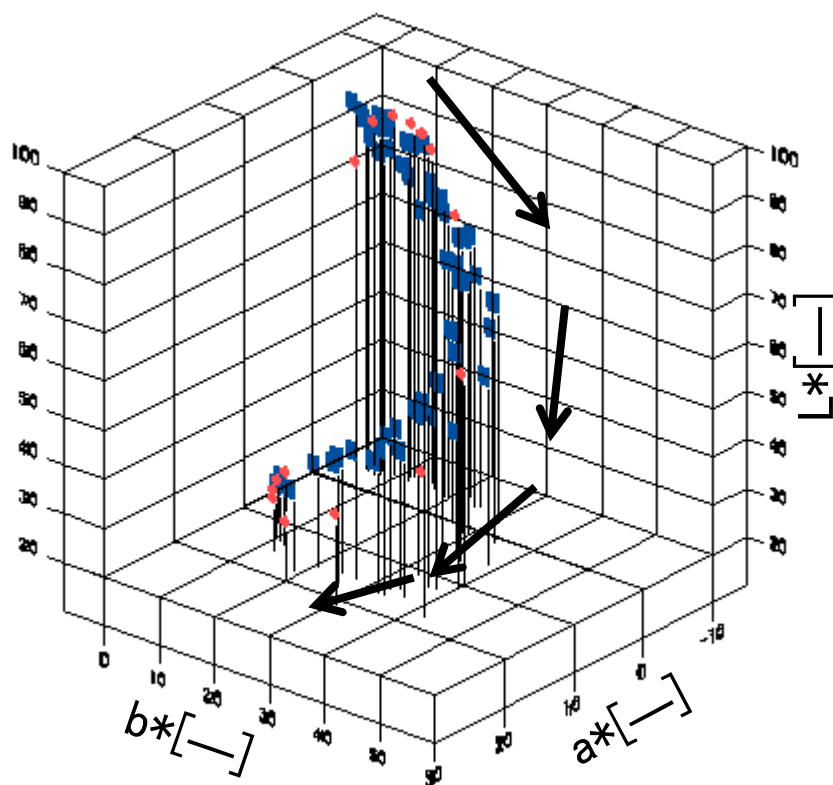
2.3.1 では，試料表面温度が  $200^{\circ}\text{C}$  になるまでの焼成実験だったが，炭化による色彩の変化を詳しく考察するために， $230^{\circ}\text{C}$  までの焼成実験を行った．試料のサイズは長さ[cm]×幅[cm]×厚さ[cm]が  $8 \times 2 \times 2$  であり，熱源の電圧を一定に保って，試料を生から焼成した．

蒸してから所定の温度で焼成した  $L^*a^*b^*$  の 3 次元グラフと合わせて表示したところ，焦げの過程はほぼ一致した(Fig.21)．3 次元グラフのプロットの左側手前で  $a^*$  が最大値をとった後，プロットは左側奥へ変化していき，これが炭化による変化と考えられる．

Fig.22 に試料の写真をまとめ，Fig.23 に焼成時間に対する色彩および試料表面温度を示す．試料表面温度が  $180^{\circ}\text{C}$  (焼成から約 40 分後) から焦げた香りがし始め，このとき  $a^*$  が最大値をとっており，黒く焦げた部分が生じ始めた． $200^{\circ}\text{C}$  (約 50 分後) に達すると，黒い焦げが目立ち始めた．さらに， $230^{\circ}\text{C}$  (約 70 分後) では煙が生じ，試料は真っ黒になった． $a^*$  が最大値に達したあとは， $L^*a^*b^*$  ともに減少する傾向があり，炭化反応は  $a^*$  を指標として解析できるのではないと思われる．

この焼成条件では，試料の表面温度が高温に達するのに時間がかかり，黒い焦げが出た頃の試料は乾燥しすぎて食べられそうになかった．食べることを考慮すると，最も焼き色がきれいに見えるときは  $L^*$  が約 50 のときで，焼成から約 30 分後だが，このときの重量損失は約 35% もあり(Fig.24)，ちょうどよい水分でない．これまでの調理研究によると，食べ頃は試料中心温度が約  $60^{\circ}\text{C}$ ，重量損失は約 15~20% であるので，これらを目指すにはヒータと試料との距離

を近くするか，もっと強力なヒータを用いる必要があると思われる．



●：蒸してから焼成したときの総合データ，●：黒く焦げるまで生から焼成したデータ

Fig.21 L\*a\*b\*グラフ(蒸してから焼成したときと生から焼成したときの比較)

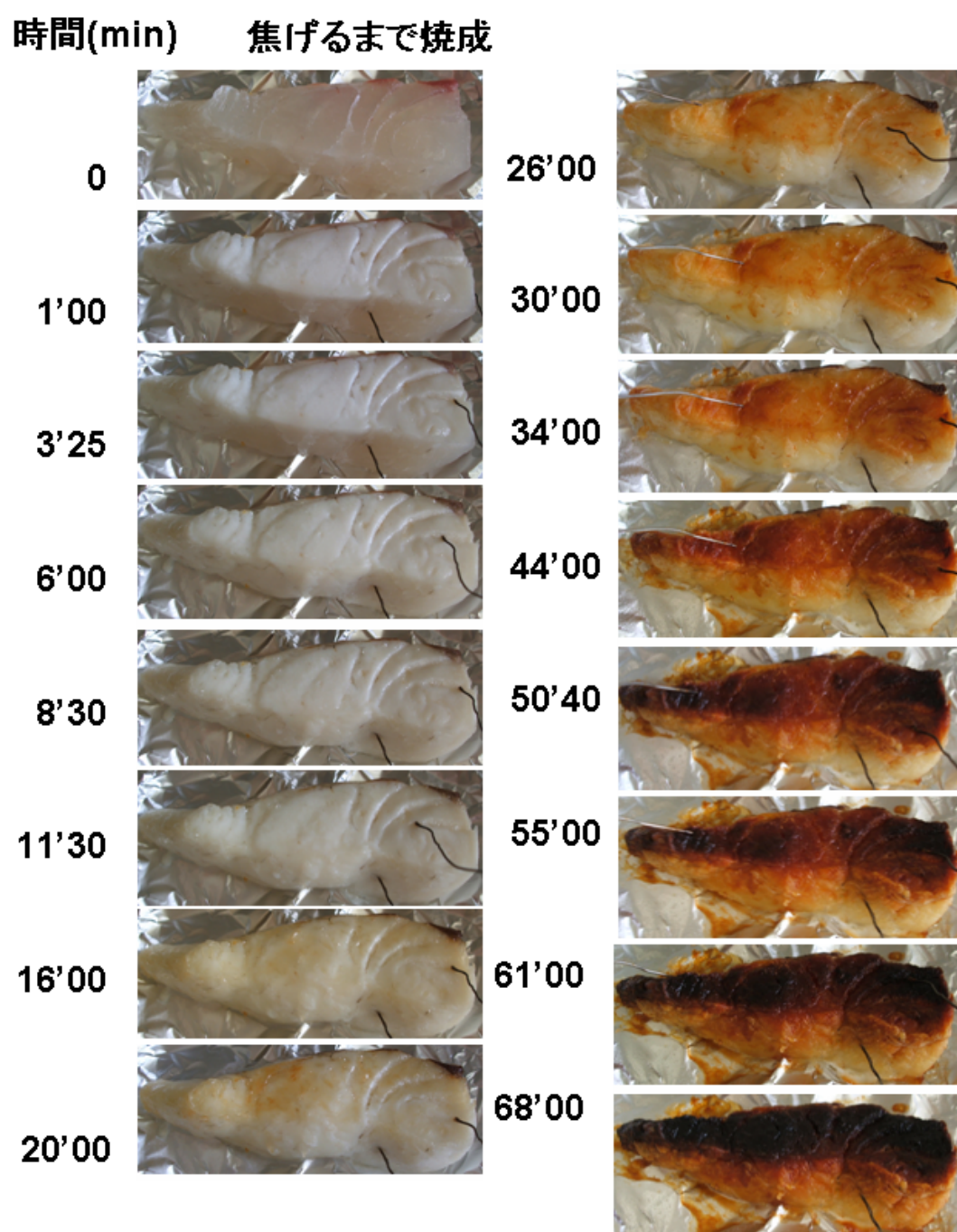


Fig.22 生から焼成したときの試料の写真



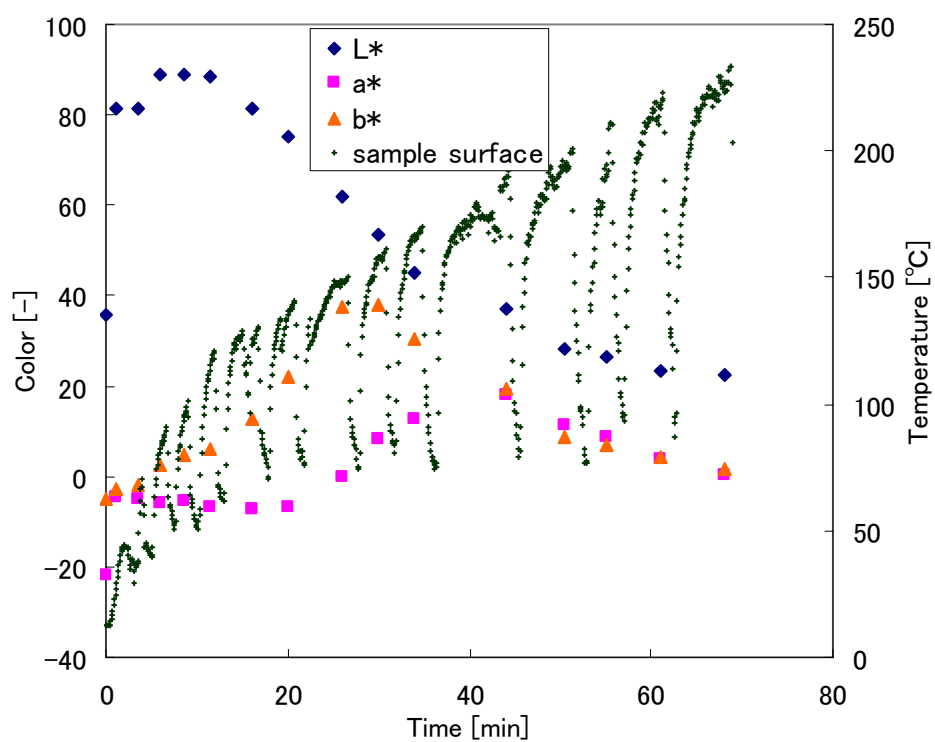


Fig.23 生から焼成したときの焼成時間に対する L\*a\*b\*および試料表面温度

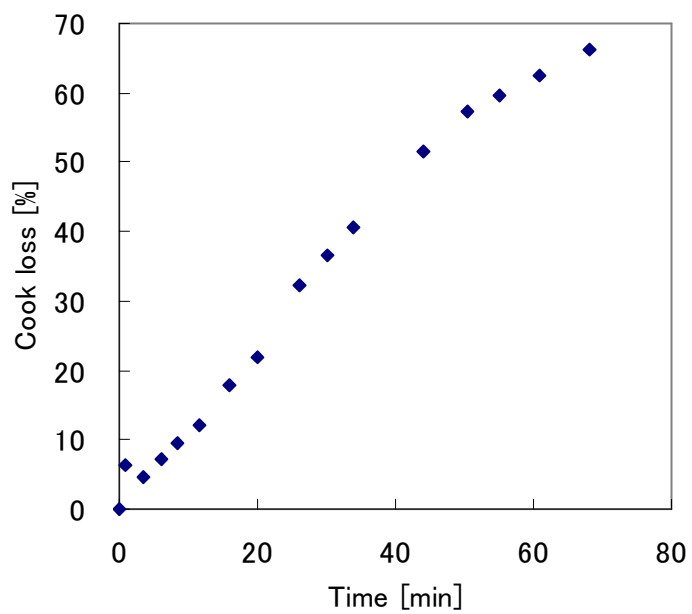


Fig.24 焼成時間に対する重量損失

### 2.3.8 皮付きの試料の焼成実験

身だけ焼成する実験をしてきたが、皮付きを焼成したときは身だけのときとどのような差があるか調べた。試料のサイズは 4×3×2cm とし、生の状態から皮面を焼成したところ、焼成を開始すると皮はすぐに収縮し、赤い色がグレー色になった(Fig.25)。Fig.26 に焼成時間に対する色彩および試料表面温度、Fig.27 に焼成時間に対する重量を示す。皮は 100℃までは温度上昇が緩やかだったが、その後は温度上昇が早かった。約 150℃に達すると皮の下が膨張した。表面が約 180℃で焦げだしてにおいがし、 $a^*$ が増加して  $b^*$ が減少し始めた。200℃でかなり黒くなったが、身は固くならず、ジューシーだった。220℃に達するまでに 25 分かかり、重量損失が約 20%であったのに対し、身だけを黒く焦げるまで焼成したときは、60 分を要して 220℃に達し、そのときの重量損失は約 60%もあり、身の繊維がパサパサになっていた。皮は乾燥を防いでいると思われる。

Noemí et al.<sup>(13)</sup>によると、タイの皮は餌由来の色素アスタキサンチンの影響で赤くなっており、皮にアスタキサンチンが多く含まれているとより赤く見えるが、エステル化したアスタキサンチンを含む餌を与えた方が、非エステル化したアスタキサンチンを含む餌より、皮に存在するアスタキサンチンの量が増える。Fig.25 の加熱時間 0 のときに、試料が赤く見える部分には色素アスタキサンチンが含まれ、加熱によって色素が退色したと考えられる。

魚の皮膚は、多層平上板からなる表皮とその内側の結合組織層からなる真皮によって構成されている<sup>(14)</sup>。魚の真皮には、核酸を構成する 5 つの塩基のひとつであるグアニンが存在し、グアニンによって金属光沢または虹色のような色に見えており、Avital et al.<sup>(15)</sup> はコイの皮からグアニン結晶を抽出して、その結晶構造を明らかにした。このことから、魚の皮は身と違って色彩の見え方が複雑であると考えられ、色彩測定が身より難しいといえる。

**時間(min) 皮付き焼成**

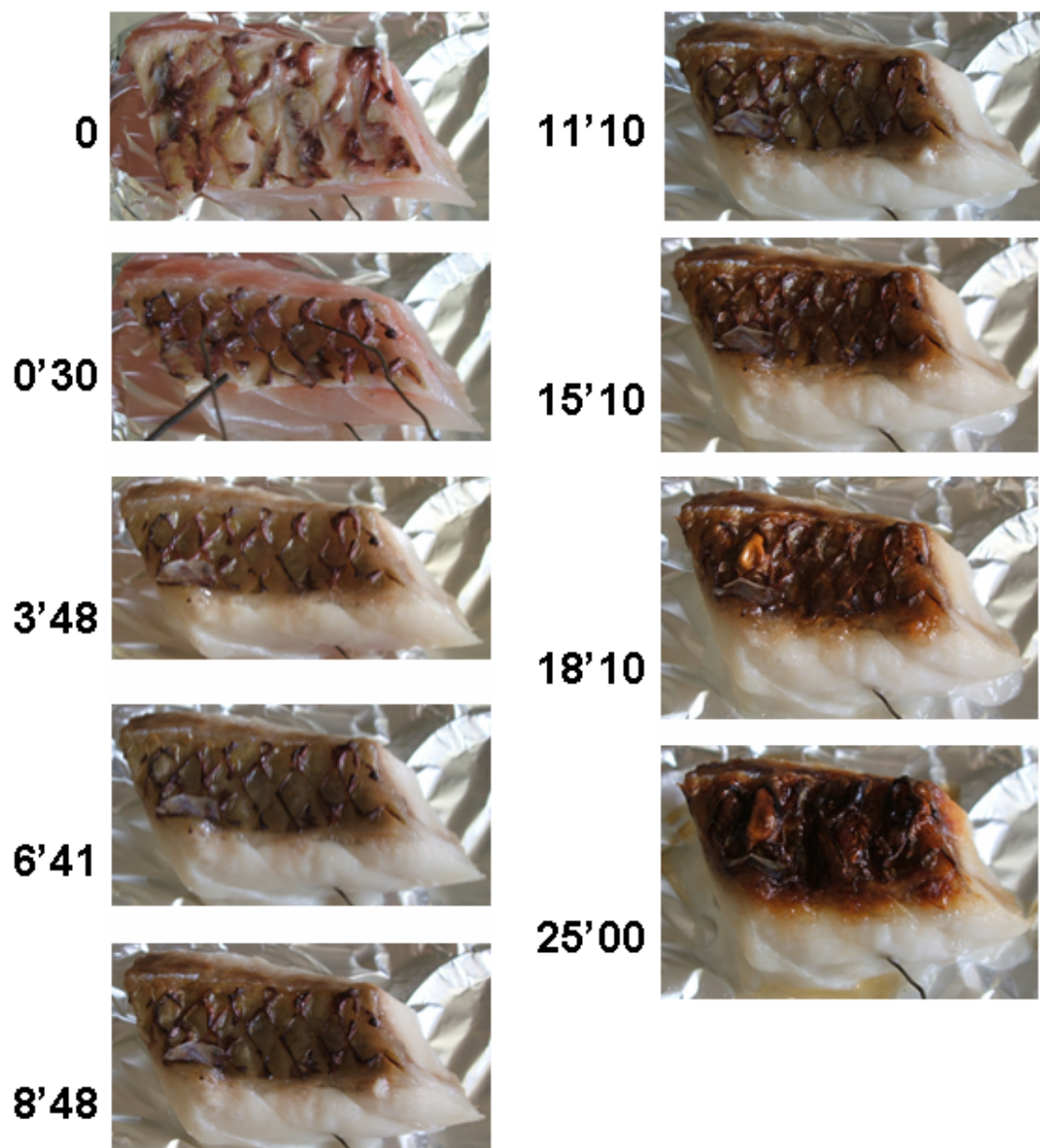


Fig.25 皮付き試料を生から焼成したときの試料の写真

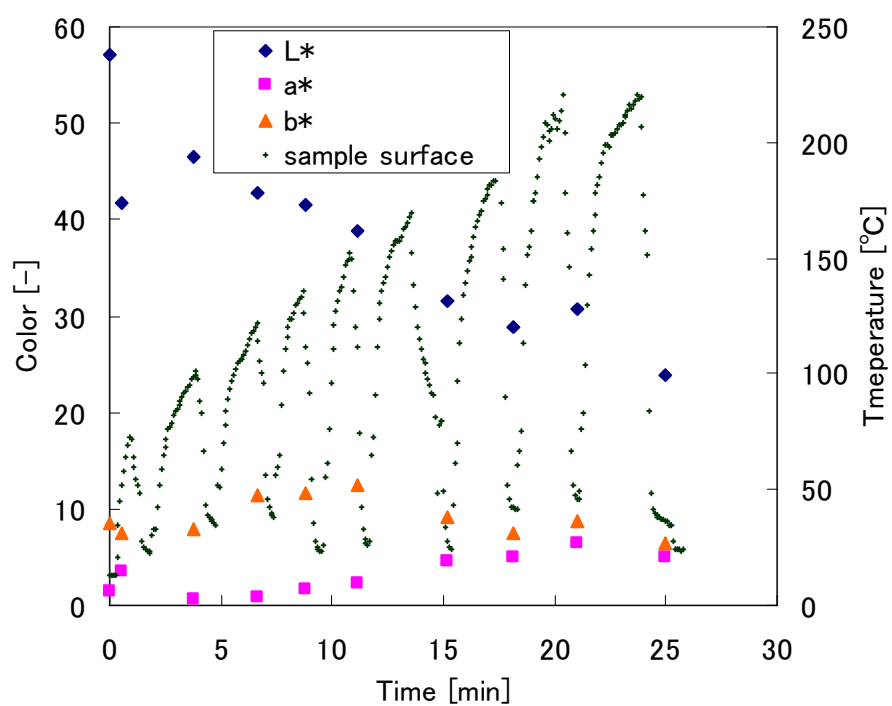


Fig.26 皮付き試料を生から焼成したときの焼成時間に対する  $L^*a^*b^*$  および試料表面温度

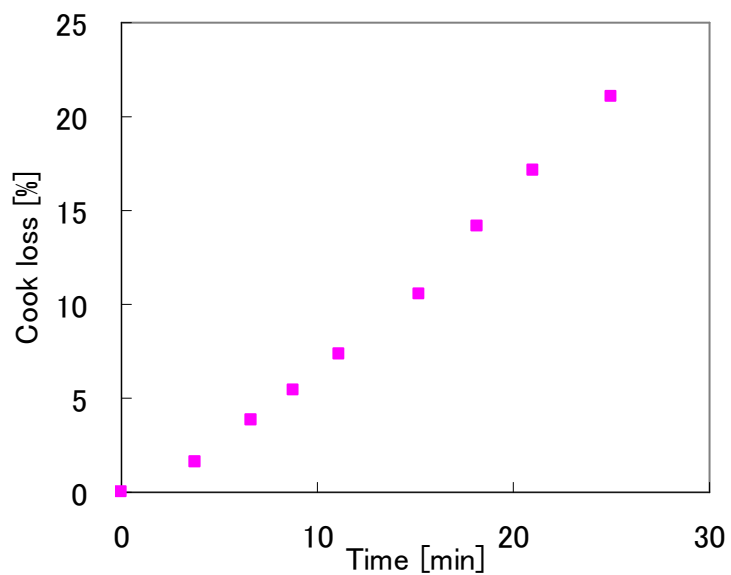


Fig.27 焼成時間に対する重量損失

## 第4節 ブリを用いた実験および解析—結果および考察—

### 2.4.1 生から焦げるまで焼成実験

ヒータの電圧を一定に保って試料(長さ[cm]×幅[cm]×厚さ[cm]が8×3×2)を生から焼成し, 試料表面が約 230℃になるまで焼成した(Fig.28). マダイと同様に, タンパク質の変性, 水分蒸発, 焦げの反応, 炭化反応, の4段階の色彩変化が確認された.

実験結果から, 試料表面温度が約 70℃になるまでにタンパク質が変性して身の色が白く明るくなり,  $L^*$ が最大値をとることがわかった. 水分の蒸発による  $L^*$ の減少はマダイより緩やかだった. この違いは, 表面に流出した水分と脂質がマダイよりも多く, 乾燥を抑制していたためと思われる. 試料表面温度が約 130℃に達すると焦げの反応が著しくなり,  $L^*$ の減少が大きくなった.  $L^*$ が約 40 のとき  $b^*$ が最大値となった. このとき, 彩度  $C^*$ も最大値をとり, 焼き色は黄色味の強い鮮やかなきつね色に感じられた. また,  $L^*$ が最大となることを基準値( $\Delta E=0$ )として色差  $\Delta E$  を評価したとき, 好ましい焼き色とされている  $\Delta E=45\sim 50$  になったときでもあった(Fig.29). 試料表面温度が 190℃になると,  $a^*$ が最大値をとり, だんだん身が黒く焦げ付いて焦げ臭いにおいがした. その後, 試料表面温度が上昇するほど,  $L^*a^*b^*$ とも減少した.  $a^*$ が最大値をとるときは  $L^*$ が約 30 となり, マダイのときと同様な結果が得られた.

Fig.30 に焼成時間に対する重量損失を示した. 30 分焼成したときが, 最適値である約 15~20%に相当し, これは焼き色が鮮やかでよいと考えられるときであった. Fig.31 の試料の写真をみると, 30 分焼成したときから焼き色が濃くなっていた.

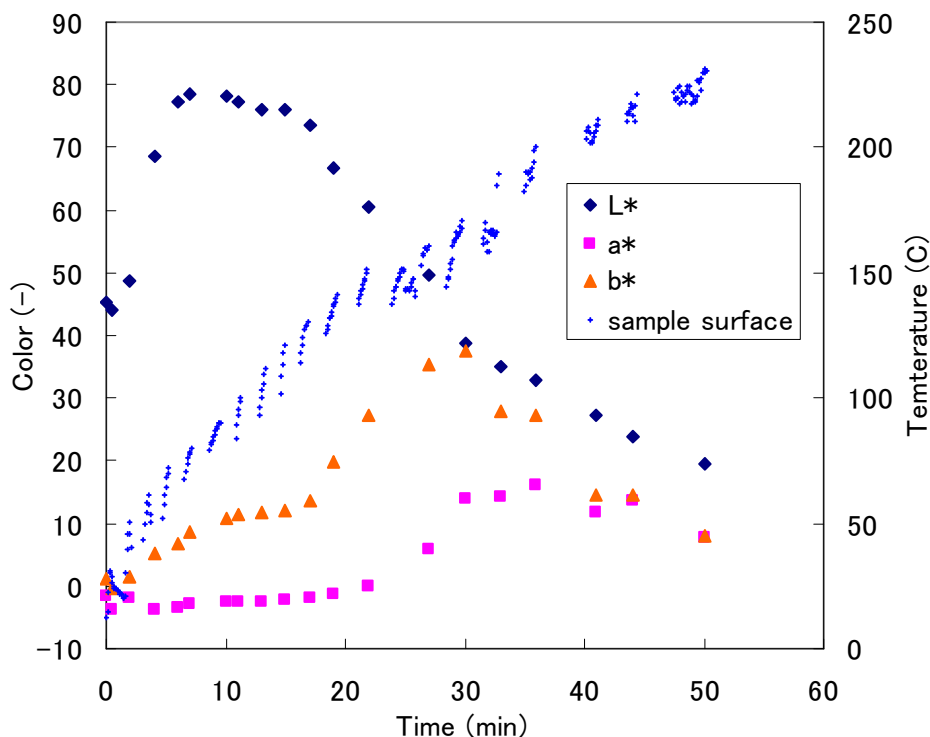


Fig.28 生から焼成したときの焼成時間に対する  $L^*a^*b^*$  および試料表面温度

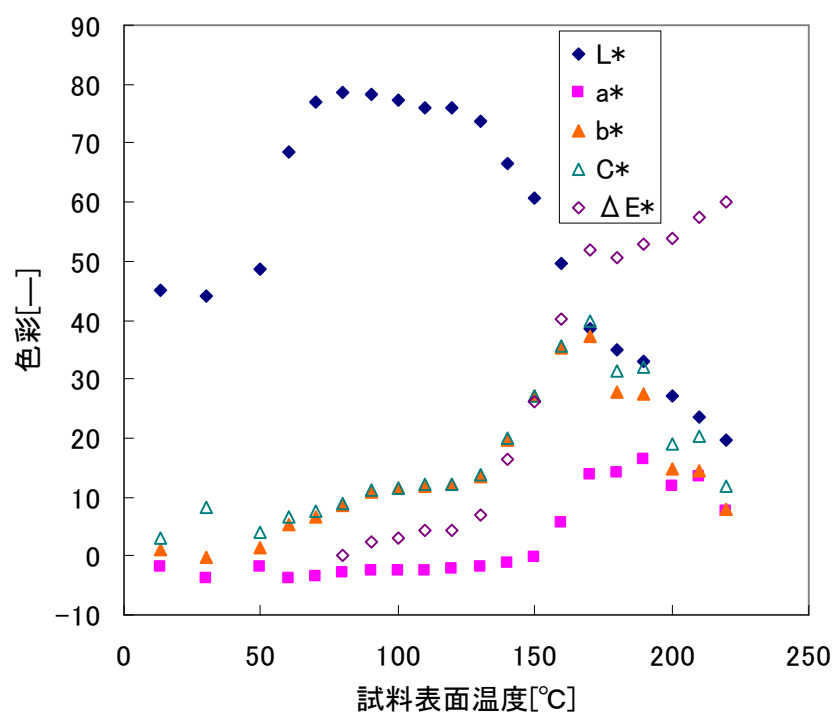


Fig.29 生から焼成したときの試料表面温度に対する L\*a\*b\*C\*ΔE\*

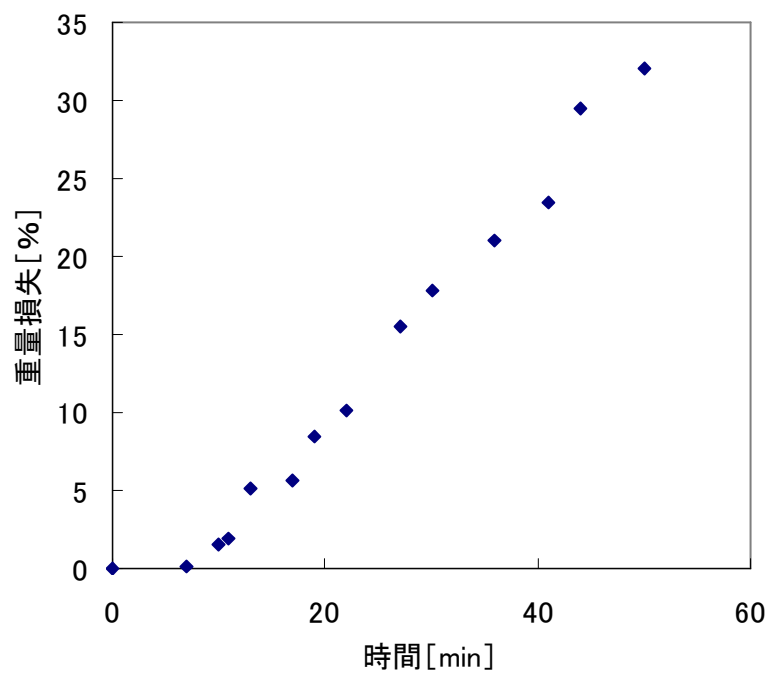


Fig.30 焼成時間に対する重量損失

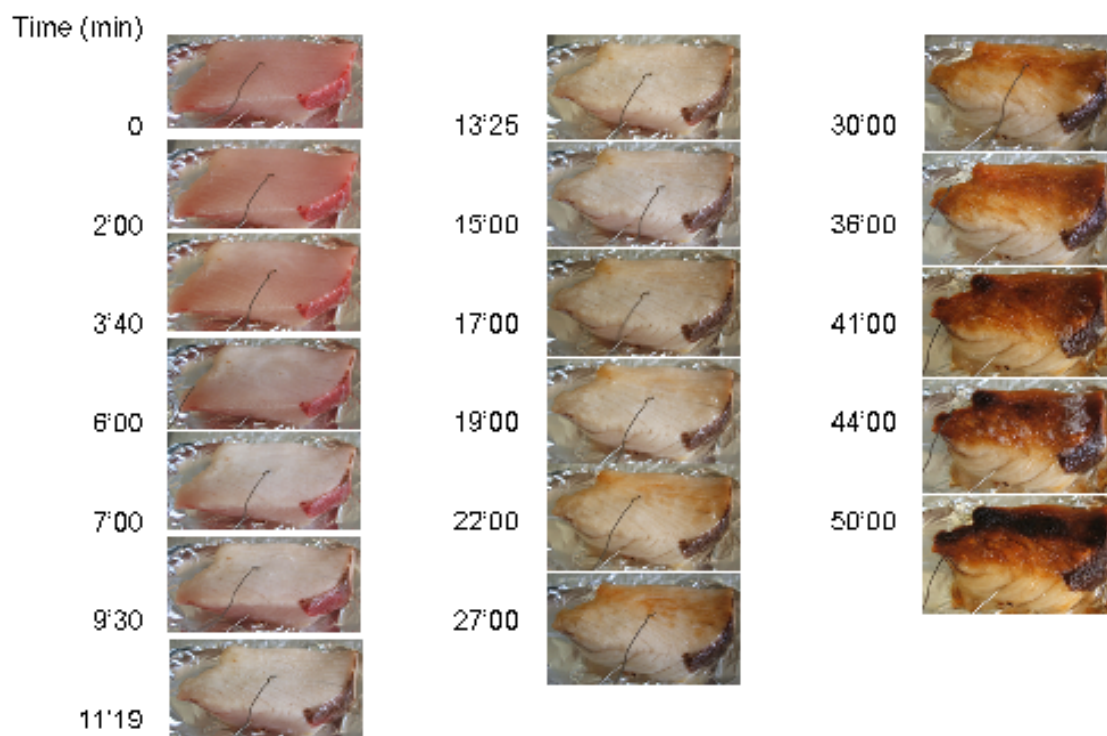


Fig.31 生から焼成したときの試料の写真

## 2.4.2 焦げに着目した焼成実験

3.4.1の結果から、ブリもマダイと同様に焼き色の解析を行えると考え、焦げに着目した焼成実験を行った。試料のサイズは Table.9 にまとめた。

Table.9 試料サイズ(Length[cm]×Width[cm]×Thick[cm])

所定の温度	100℃	120℃	130℃	140℃	150℃
サイズ	5×3×1.5	6×2×2	5×3×2	7×3×2	5×3×1.5

蒸してから焼成し、所定の温度に達するまでの時間は、100℃で1分、120℃で1分30秒、130℃で1分、140℃で6分、150℃で6分であった(Fig.32)。蒸してから所定の温度(100,120,130,140,150℃)で焼成したときの色彩変化を総合して3次元グラフに表した(Fig.33)。温度が異なっても、色彩の軌跡は同様であることがわかった。

L\*の焼成時間に対するプロット(Fig.34)から、焼成温度および焼成時間が増加するにつれて、マダイの焼成実験と同様にL\*の減少が大きくなることがわかった。a\*およびb\*をL\*に対してプロットしたグラフから、マダイはa\*が減少してから増加していくが、ブリは減少せずに増加した(Fig.35)。b\*はマダイより最大値が大きかったが、傾向は似ていた(Fig.36)。

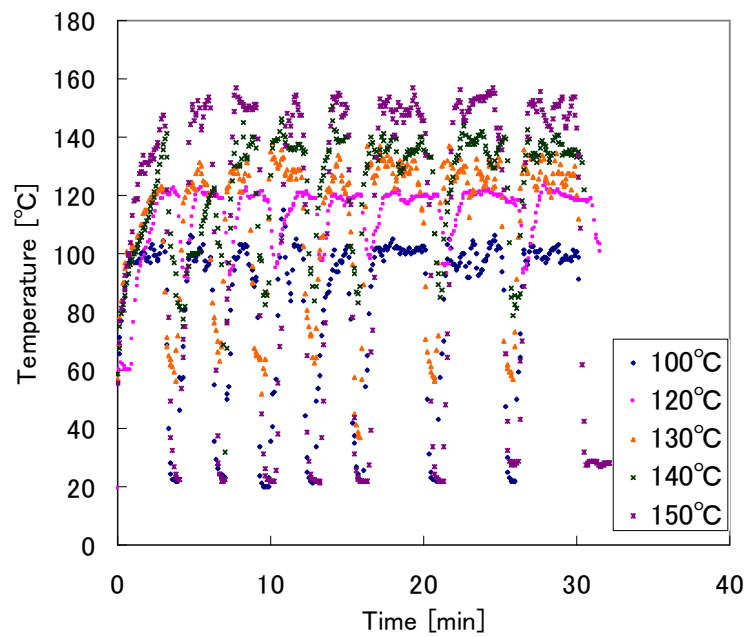
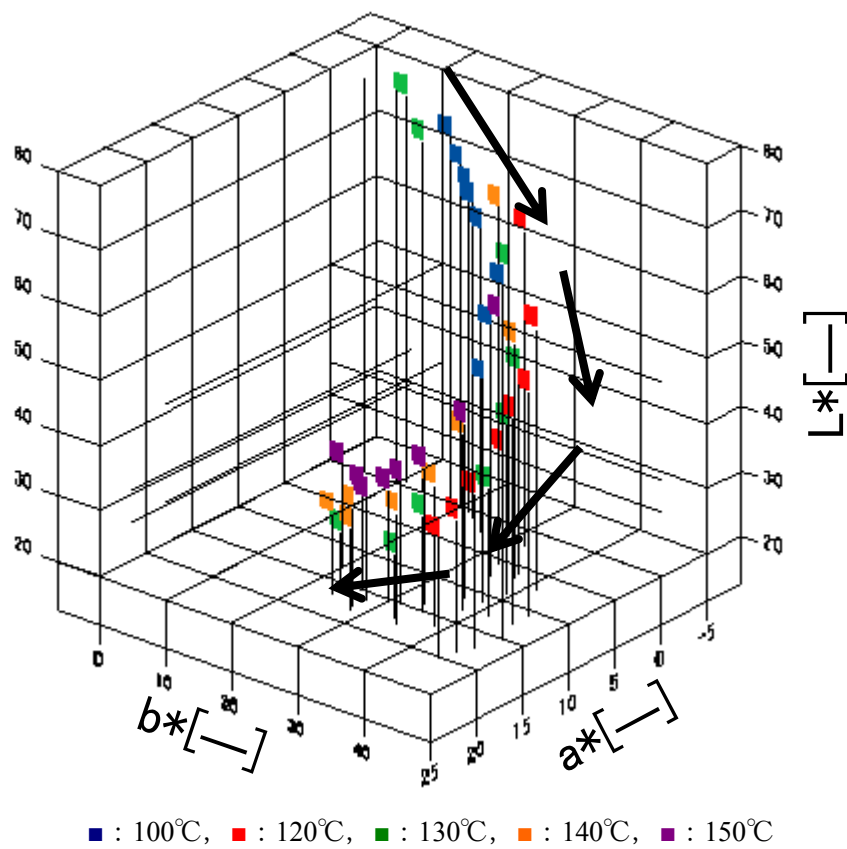


Fig.32 蒸してから焼成したときの焼成時間に対する試料表面温度



■ : 100°C, ■ : 120°C, ■ : 130°C, ■ : 140°C, ■ : 150°C

Fig.33 蒸してから焼成したときの L\*a\*b\*グラフ



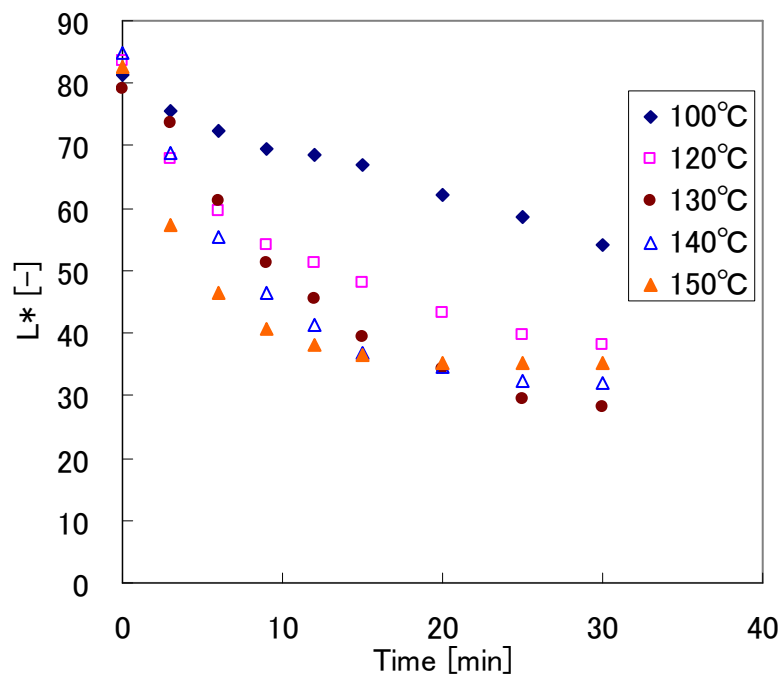


Fig.34 蒸してから焼成したときの焼成時間に対する  $L^*$

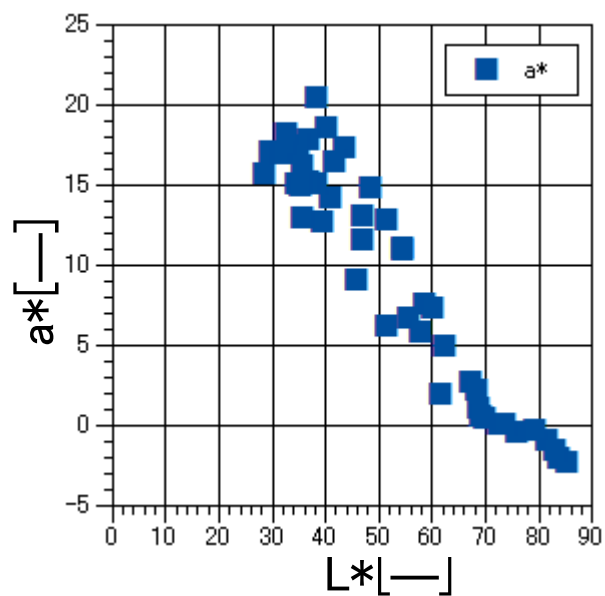


Fig.35 蒸してから焼成したときの  $L^*$ - $a^*$  グラフ

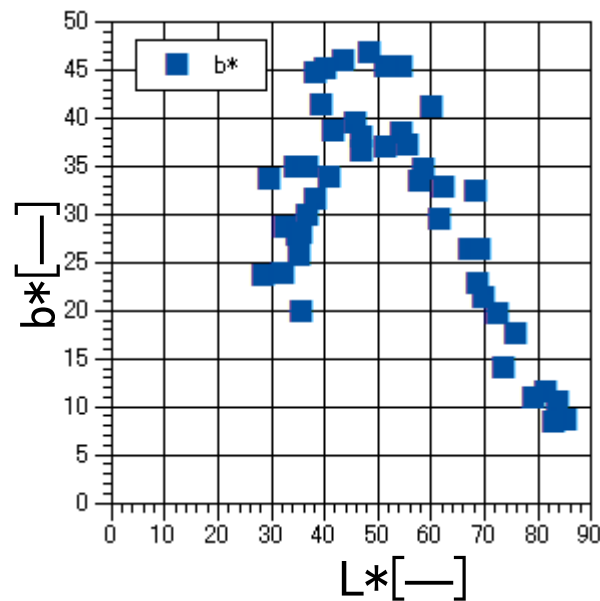


Fig.36 蒸してから焼成したときの L\*-b\*グラフ

### 2.4.3 焦げの解析

ブリもマダイと同様に L\*を計算し、a\*および b\*を求め、色彩の予測が可能となるか検討した。

試料を蒸してから所定の温度(120, 140, 150℃)に保って焼成したときの試料表面温度および L\*の値を用いて、黄金分割法によって計算したときに、誤差が最も小さくなったときの活性化エネルギー、頻度因子および誤差は Table.10 のようになった。活性化エネルギーの平均値は、 $E_a=29333.33[\text{J/mol}]$ となった。この値を用いて再び黄金分割法によって頻度因子を求めたところ、 $k_0=1.37 \times 10^4[\text{sec}]$ となった。求めた活性化エネルギーおよび頻度因子を用いて生から焼成したときの L\*の値を計算した。a\*および b\*の計算式は、2.4.2 の L\*に対するプロット(Fig.35, Fig.36)からそれぞれ実験式を立てた((16), (17)式)。Fig.37 に  $L^*a^*$  の計算値と実測値をまとめた。計算では、L\*の値が実際よりも早く減少してしまったため、a\*および b\*の値も実際より早く増加した。これは、試料表面温度が上昇しているにもかかわらず、試料表面に流出した水分と脂があったため、L\*の減少が遅くなったと思われる。

$$a^* = 3.07 \times 10^{-4} \times L^{*3} - 5.24 \times 10^{-2} \times L^{*2} + 2.42 \times L^* - 1.74 \times 10 \quad (16)$$

$$b^* = 5.66 \times 10^{-4} \times L^{*3} - 1.26 \times 10^{-1} \times L^{*2} + 8.10 \times L^* - 1.22 \times 10^2 \quad (17)$$

Table.10 黄金分割法で求めた活性化エネルギー，頻度因子，用いたデータとの誤差

	$E_a$ [J/mol]	$k_0$ [/sec]	誤差
120℃	35000	7.64E+01	-5.42E-02
140℃	30000	25.19456	-8.95E-03
150℃	23000	1.19E+00	-1.21E-01
平均	29333.33		
120℃	29333.33	1.31E+01	-5.02E-02
140℃	29333.33	2.05E+01	-8.64E-03
150℃	29333.33	7.59E+00	-1.27E-01
平均		1.37E+01	

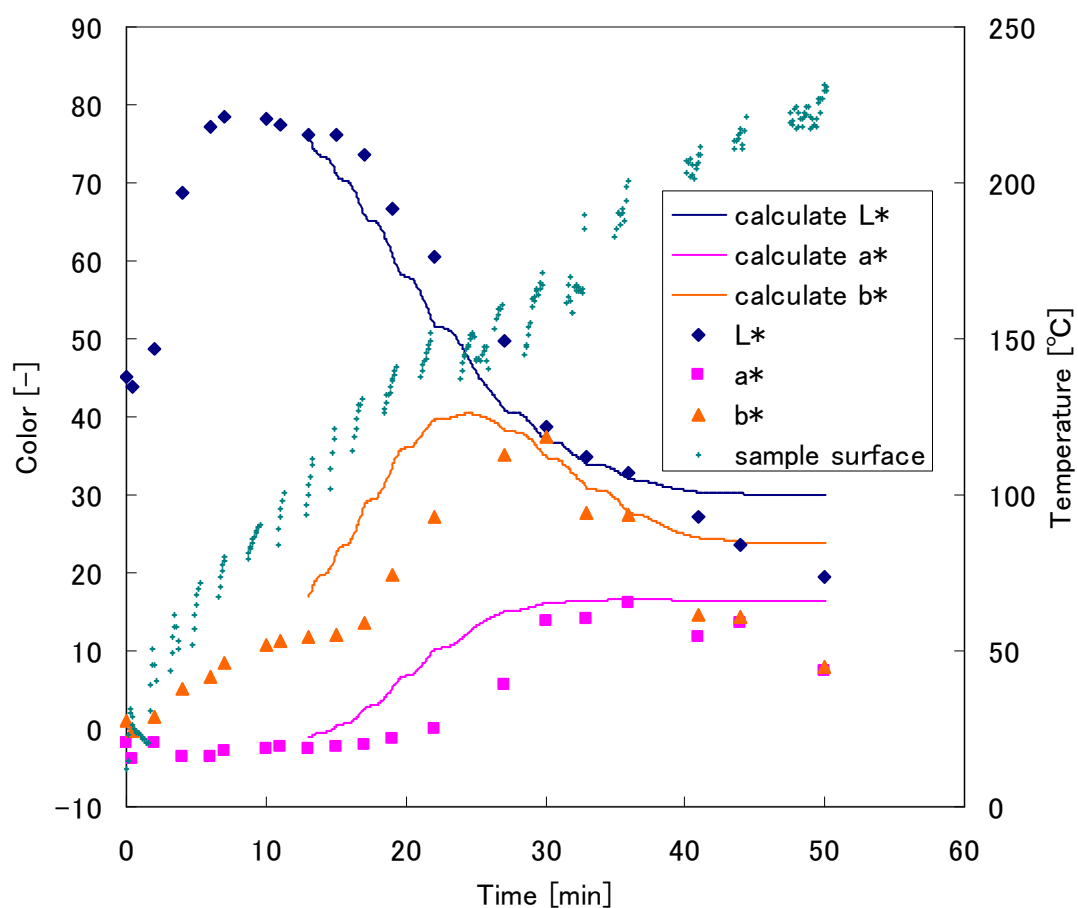


Fig.37 生から焼成したときの焼成時間に対する  $L^*a^*b^*$  の実測値，計算値，試料表面温度

## 第5節 サワラを用いた実験および解析 —結果および考察—

### 2.5.1 生から焦げるまで焼成実験

ヒータの電圧を一定に保って試料(長さ[cm]×幅[cm]×厚さ[cm]が4×2×2)を生から焼成し, 試料表面が約200℃になるまで焼成した(Fig.38). マダイやブリと同様に, タンパク質の変性, 水分蒸発, 焦げの反応, 炭化反応, の4段階の色彩変化が確認された.

実験結果から, 試料表面温度が約80℃になるまでにタンパク質が変性して身の色が白く明るくなり,  $L^*$ が最大値をとった. 水分の蒸発による  $L^*$ の減少は, マダイと同様で, ブリよりも早かった. 水分の蒸発の過程は, 脂質の割合が関係しているのではないと思われる. 試料表面温度が約130℃に達すると焦げの反応が著しくなり,  $L^*$ の減少が大きくなった.  $L^*$ が約50のとき  $b^*$ が最大値となり, 彩度  $C^*$ も最大値をとった. これは,  $L^*$ が最大となることを基準値( $\Delta E=0$ )として色差  $\Delta E$  を評価したとき, 好ましい焼き色とされている  $\Delta E=45\sim 50$  になったときでもあった(Fig.39). 試料表面温度が180℃になると,  $a^*$ が最大値をとった後, 試料表面温度が上昇するほど,  $L^*a^*b^*$ とも減少した.  $a^*$ が最大値をとるときは  $L^*$ が約30となり, マダイやブリのときと同様な結果が得られた.

焼成から24分経過したとき,  $b^*$ が最大値となって焼き色が鮮やかなきつね色になっていたが, このときの重量損失は測定できなかった(Fig.40). 30分焼成したとき, ブリは重量損失が17.8%であったのに対し, サワラは34.2%もあった. サワラはブリより乾燥しやすいと考えられる. Fig.41の試料の写真をみると, 24分焼成したときから焼き色が目立ち始め, 36分焼成したときは試料表面が180℃に達し, 黒い焦げが生じていた.

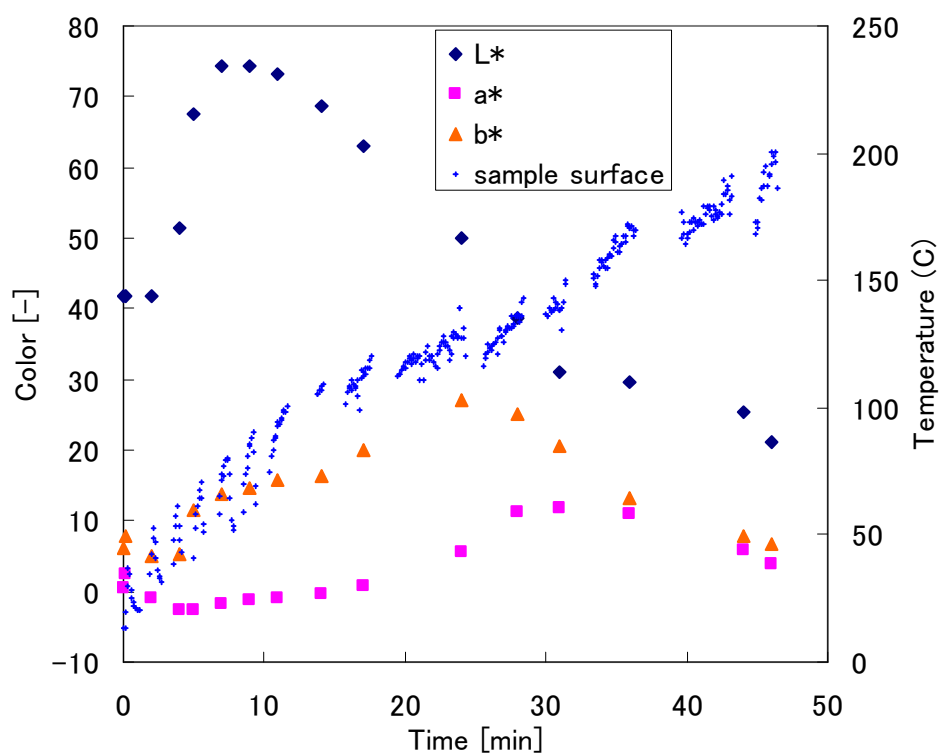


Fig.38 生から焼成したときの焼成時間に対する  $L^*a^*b^*$  および試料表面温度

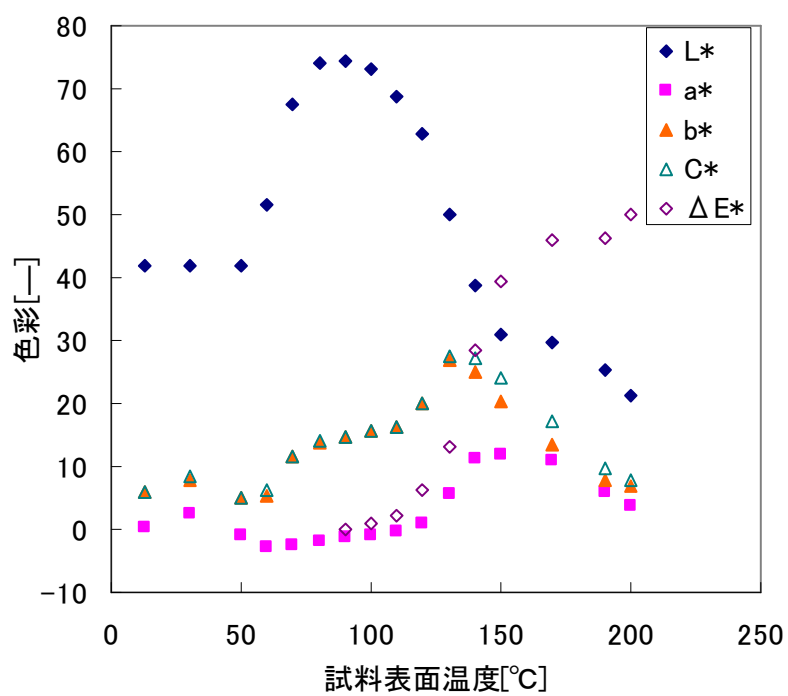


Fig.39 生から焼成したときの試料表面温度に対する  $L^*a^*b^*C^*\Delta E^*$

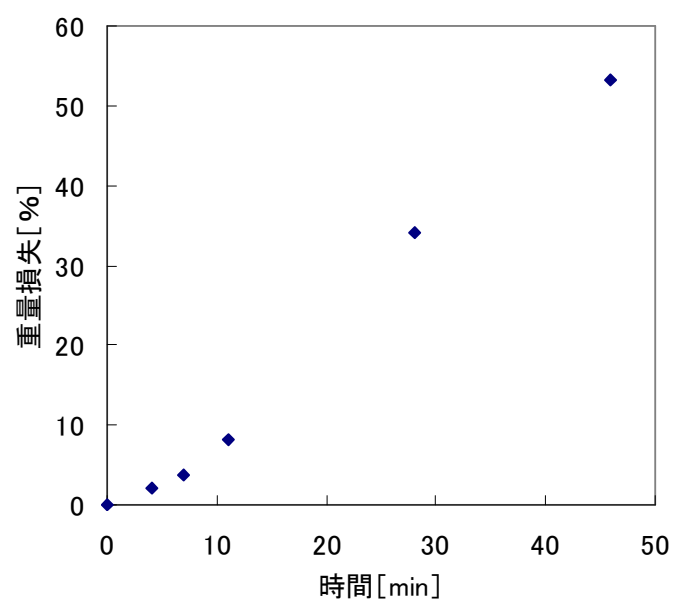


Fig.40 焼成時間に対する重量損失

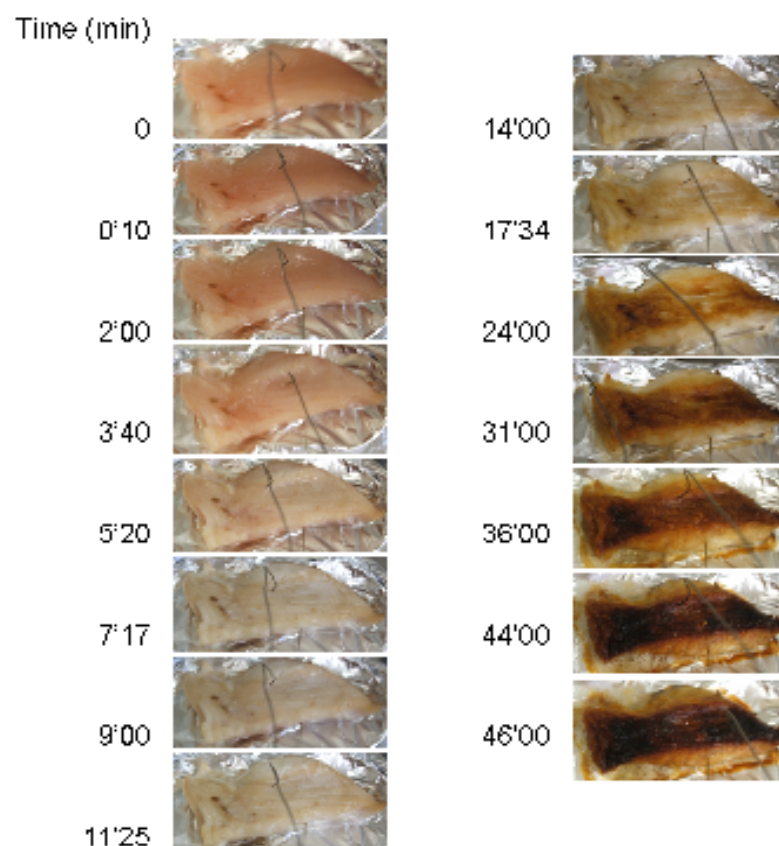


Fig.41 生から焼成したときの試料の写真

## 2.5.2 焦げに着目した焼成実験

マダイの焼成実験と同様であった。試料のサイズは Table.11 にまとめた。

Table.11 試料サイズ(Length[cm]×Width[cm]×Thick[cm])

所定の温度	100℃	120℃	130℃	140℃	150℃
サイズ	5×2×1	6×3×1	5×3×1	8×4×2	6×3×1

蒸してから焼成し，所定の温度に達するまでの時間は，100℃で1分30秒，120℃で1分30秒，130℃で2分30秒，140℃で9分，150℃で6分であった(Fig.42)。温度の低下は，色彩の測定中により，熱源のOFFおよび熱電対を試料から離しているためである。

蒸してから所定の温度(100,120,130,140,150℃)で焼成したときの色彩変化を総合して3次元グラフに表した(Fig.43)。温度が異なっても，色彩の軌跡は同様であることがわかった。

L\*の焼成時間に対するプロットから，焼成温度および焼成時間が増加するにつれて，マダイの焼成実験と同様にL\*の減少が大きくなることがわかった(Fig.44)。a\*およびb\*をL\*に対してプロットしたグラフから，a\*は減少してから増加し，a\*およびb\*の傾向はマダイに似ていたが，a\*もb\*も最大値がマダイより小さかった(Fig.45，Fig.46)。

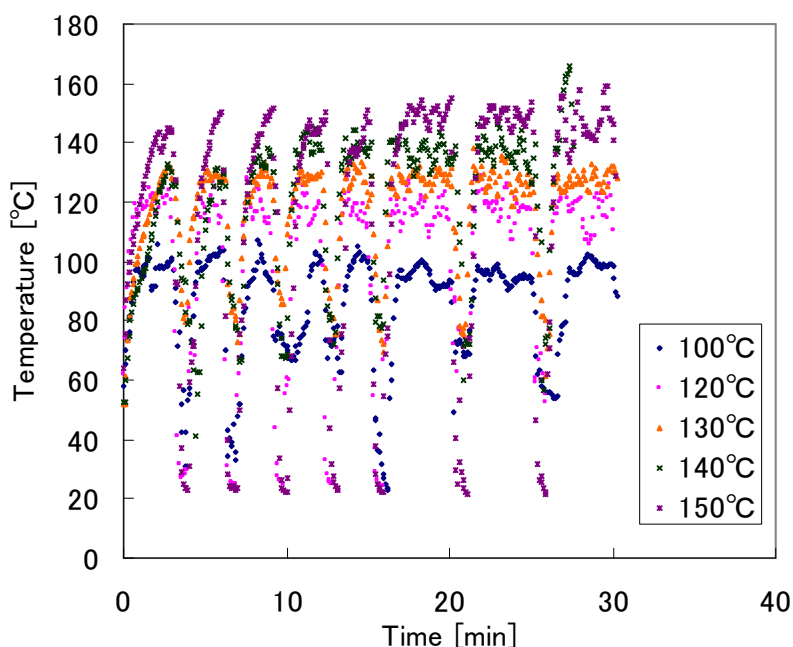
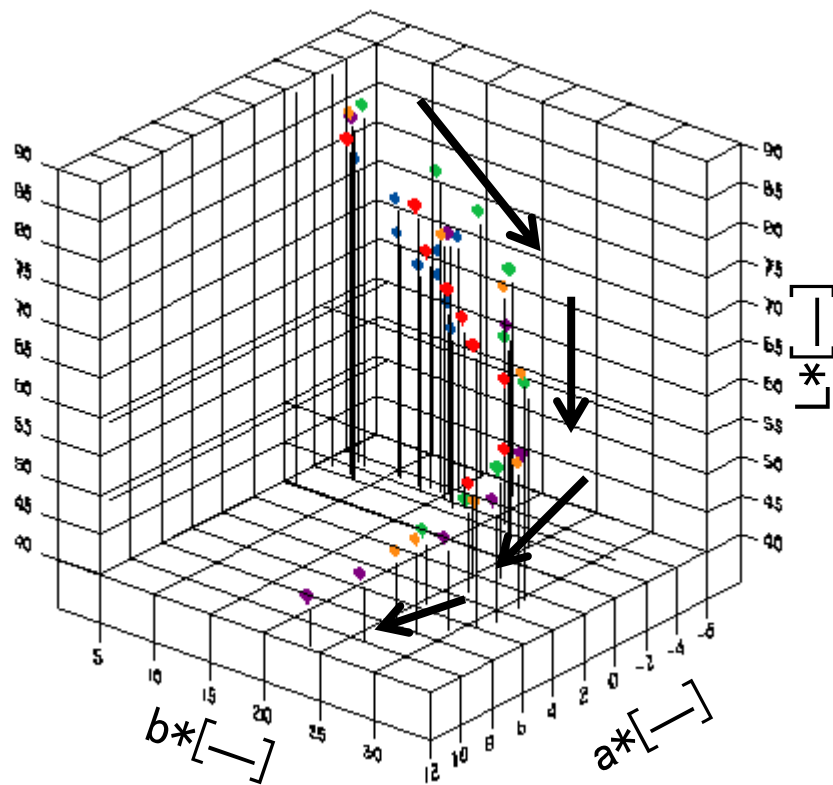


Fig.42 蒸してから焼成したときの焼成時間に対する試料表面温度



◆ : 100°C, ◆ : 120°C, ◆ : 130°C, ◆ : 140°C, ◆ : 150°C

Fig.43 蒸してから焼成したときの  $L^*a^*b^*$  グラフ

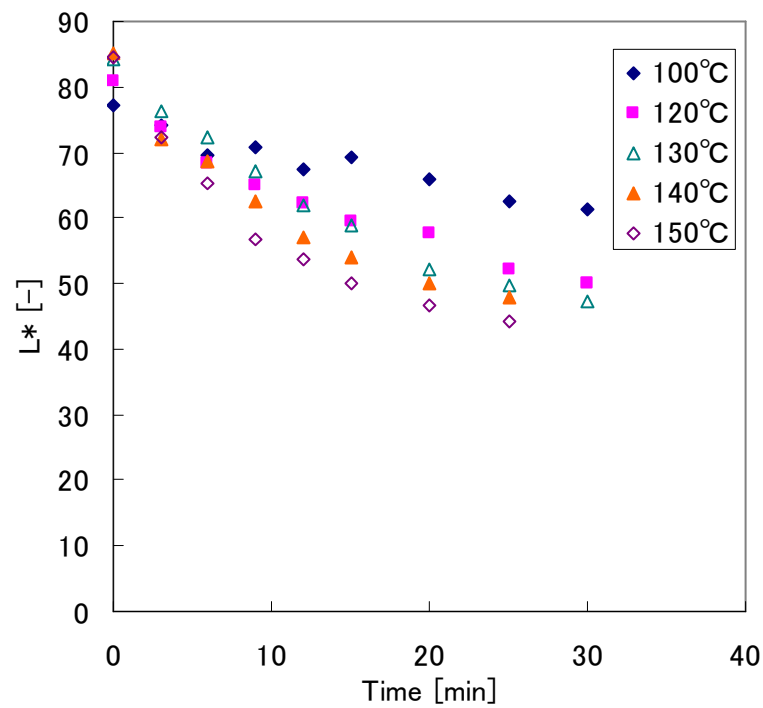


Fig.44 蒸してから焼成したときの焼成時間に対する  $L^*$



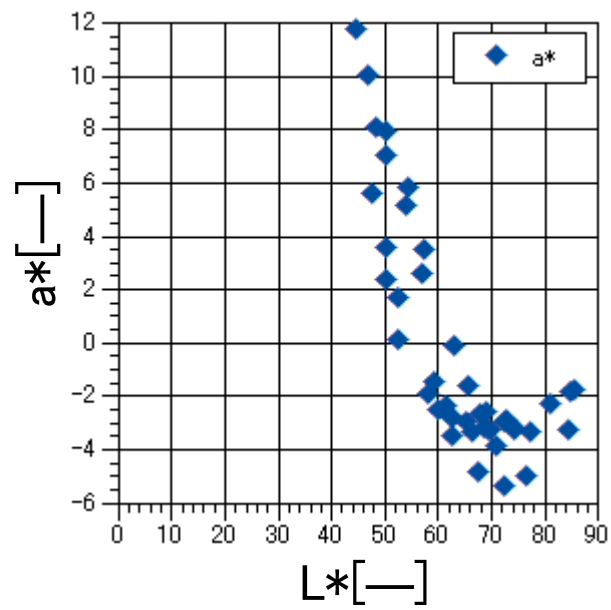


Fig.45 蒸してから焼成したときの L\*-a\*グラフ

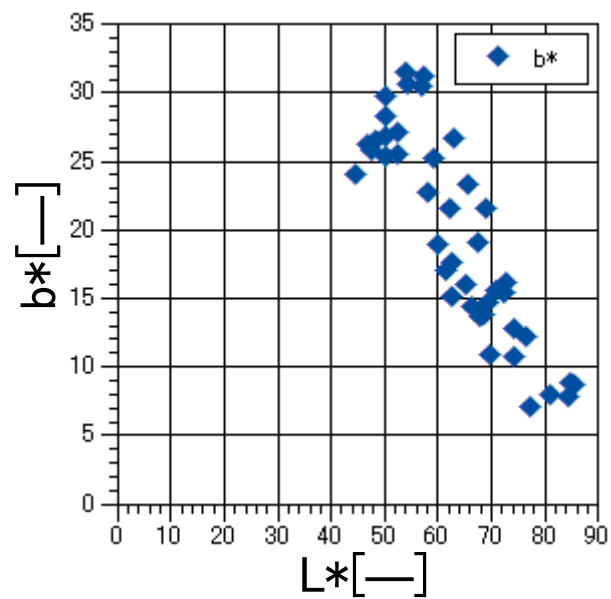


Fig.46 蒸してから焼成したときの L\*-b\*グラフ

### 2.5.3 焦げの解析

サワラもマダイやブリと同様に  $L^*$  を計算し、 $a^*$  および  $b^*$  を求め、色彩の予測が可能となるか確認するために行った。

試料を蒸してから所定の温度(130, 140, 150°C)に保って焼成したときの試料表面温度および  $L^*$  の値を用いて、黄金分割法によって計算したときに、誤差が最も小さくなったときの活性化エネルギー、頻度因子および誤差は Table.12 のようになった。活性化エネルギーの平均値は、 $E_a=24666.67$  [J/mol] となった。この値を用いて再び黄金分割法によって頻度因子を求めたところ、 $k_0=1.76$  [/sec] となった。

求めた活性化エネルギーおよび頻度因子を用いて生から焼成したときの  $L^*$  の値を計算し、 $a^*$  および  $b^*$  は 2.5.2 の  $L^*$  に対するプロット(Fig.45, Fig.46)から実験式((18), (19)式)を立て、計算した  $L^*$  を代入して求めた。Fig.47 に  $L^*a^*b^*$  の計算値と実測値をまとめた。焼成から 25 分以降、計算が実測と一致しなかった。サワラは養殖魚でないため、漁獲時期や個体差の影響とも考えられる。

$$a^* = -1.66 \times 10^{-4} \times L^{*3} + 4.98 \times 10^{-2} \times L^{*2} + -4.62 \times L^* + 1.32 \times 10^2 \quad (18)$$

$$b^* = 1.25 \times 10^{-3} \times L^{*3} - 2.48 \times 10^{-1} \times L^{*2} + 1.56 \times 10 \times L^* - 2.86 \times 10^2 \quad (19)$$

Table.12 黄金分割法で求めた活性化エネルギー、頻度因子、用いたデータとの誤差

	$E_a$ [J/mol]	$k_0$ [/sec]	誤差
130°C	28000	3.86E+00	-6.25E-03
140°C	23000	1.12E+00	-3.82E-02
150°C	23000	1.26E+00	-4.72E-02
平均	24666.67		
130°C	24600	1.38E+00	-5.94E-03
140°C	24600	1.83E+00	-4.00E-02
150°C	24600	2.07E+00	-5.03E-02
平均		1.76E+00	

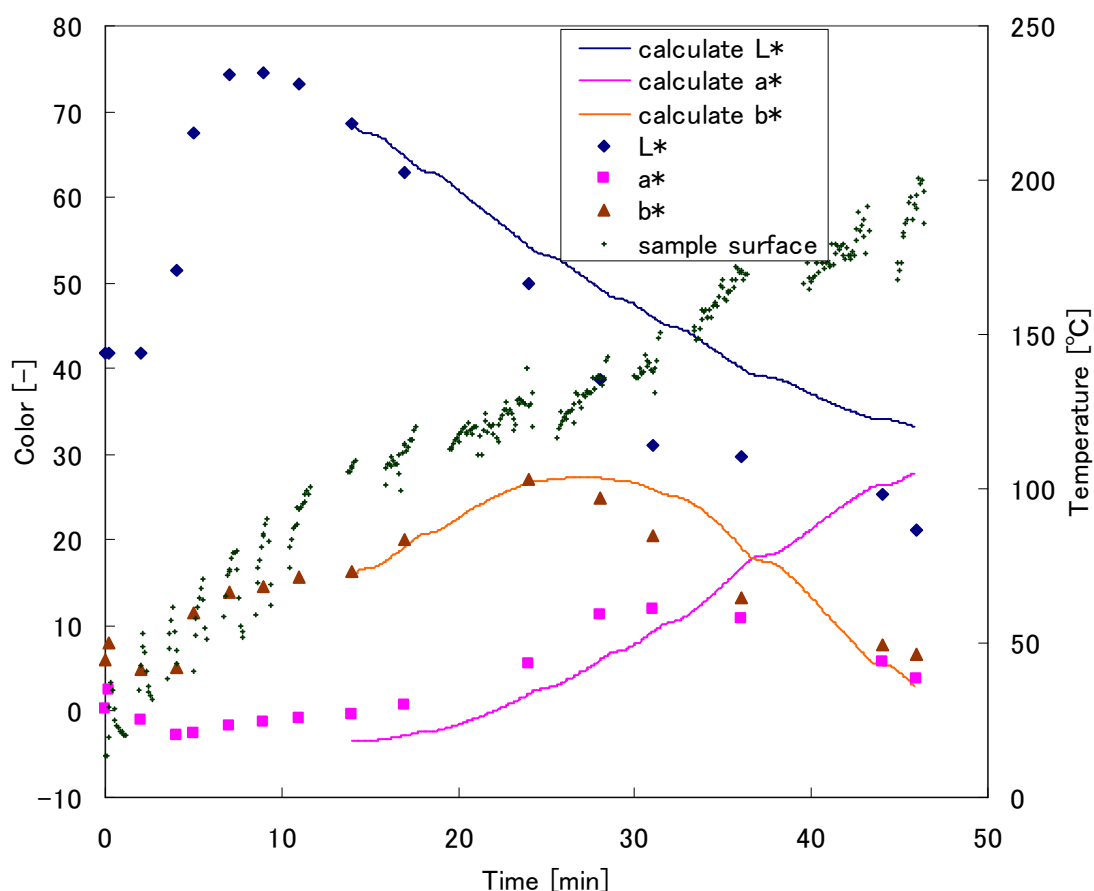


Fig.47 生から焼成したときの焼成時間に対する  $L^*a^*b^*$  の実測値，計算値，試料表面温度

## 第6節 マダイ，ブリ，サワラの比較検討

マダイ，ブリ，サワラの生の状態における含水率を示す．マダイは 75.7%，ブリは 61.8%，サワラは 72.3%であった(Fig.48). Table.13 に，マダイ，ブリ，サワラの成分をまとめた．実験で得た値は文献<sup>(16)</sup>とやや異なるが，これは魚の大きさや収穫時期による差と思われる．脂質含有量は測定していないが，文献を参考にすると多い順に，ブリ，マダイ，サワラとなる．

3 種について，蒸してから焼成したときの  $L^*a^*b^*$  の変化を 3 次元グラフにまとめた(Fig.49). マダイ，ブリ，サワラの 3 種は，普通肉と血合肉の発達の違いはあるが，身の色が白いことが共通しているため，焼成したときの色彩変化はほぼ同様な軌跡であることがわかった．

$a^*$  および  $b^*$  を  $L^*$  に対してプロットした(Fig.50, Fig.51).  $a^*$  は 3 種とも似たような変化をしたが， $b^*$  はブリ，マダイ，サワラの順に最大値が大きかった． $b^*$  の大きさは脂質の含有量が影響するのではないかとと思われる．

Fig.52~54 に，試料表面温度に対する  $L^*a^*b^*$  それぞれのプロットをまとめた．3 種とも，試料表面温度が 50°C に達すると  $L^*$  が増加し始め，70~80°C で  $L^*$  が最大値になった．約 150°C で  $b^*$  が最大値をとる傾向があった．180°C を過ぎると， $L^*a^*b^*$  とも減少傾向であった．

Fig.55~57 に，焼成時間に対する  $L^*a^*b^*$  それぞれのプロットを示す． $L^*$  の傾向は 3 種とも似

ていたが、最大値がマダイ、ブリ、サワラの順に大きかった。a\*が最大値に達するのが、マダイ、サワラ、ブリの順に早かった。b\*が最大値に達する順も、同様であった。

Fig.52 および Fig.55 から、脂質の含有量が多い魚ほど、乾燥過程におけるL\*の減少が遅いことがわかった。これは、焼成によって試料表面に流出した水分と脂の量によって、光沢感に差が出ているためと考えられる。マダイやサワラは焼成を続けると光沢はすぐに消えたが、ブリは光沢がなかなか消えなかった。乾燥過程でL\*の減少が遅いことが焦げの進行を遅らせ、ブリのa\*およびb\*の増加がマダイやサワラより遅かったと考えられる。

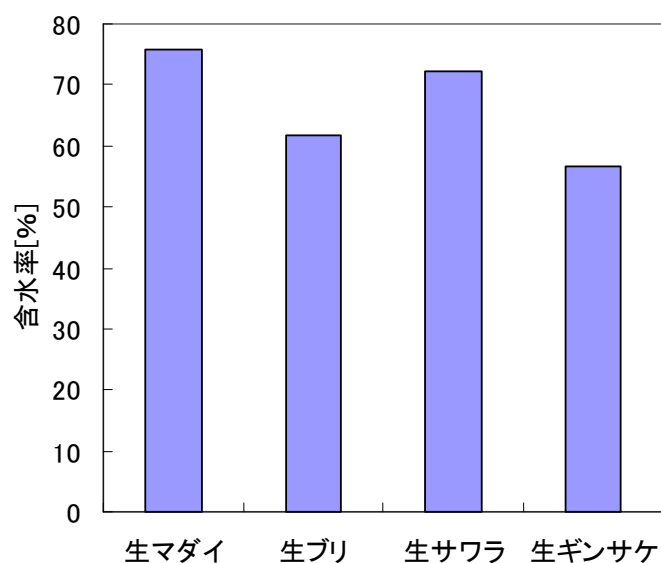
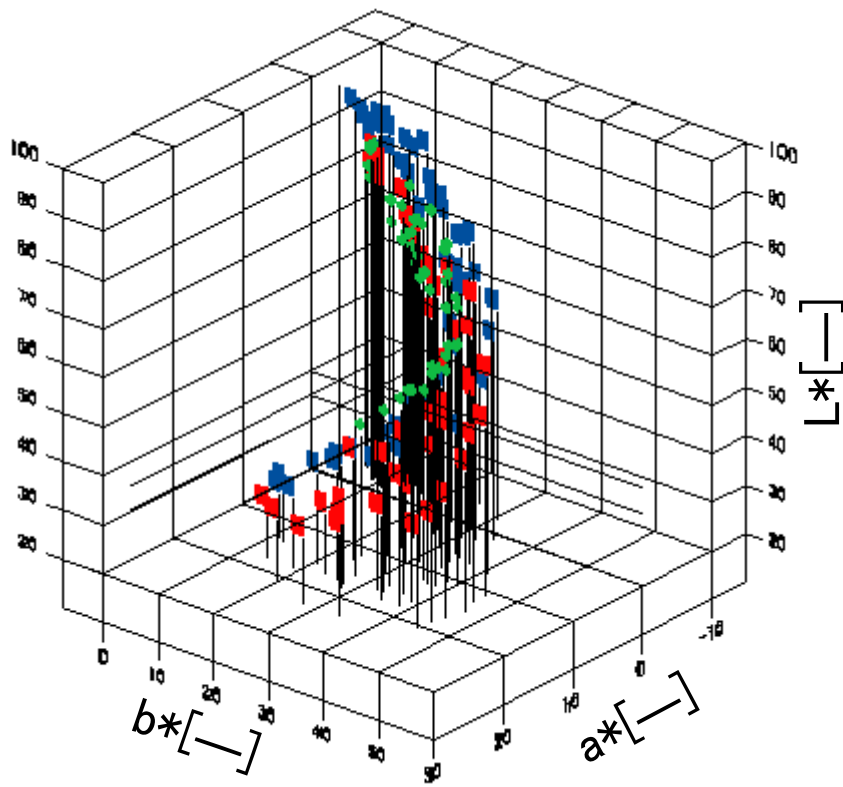


Fig.48 マダイ、ブリ、サワラの生の含水率

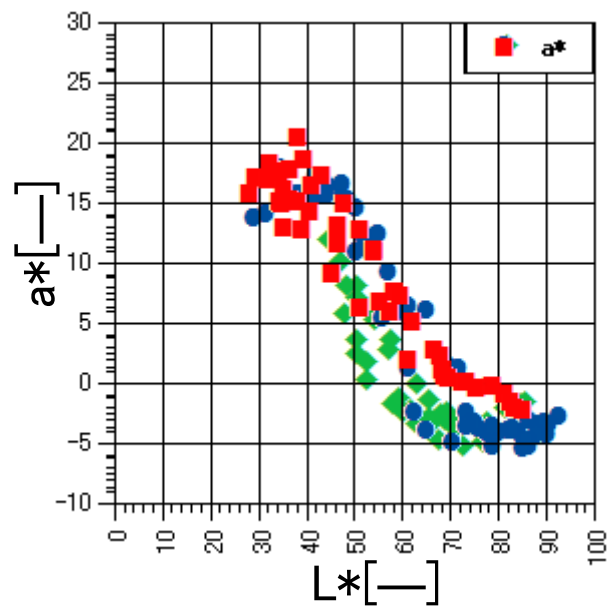
Table.13 マダイ、ブリ、サワラの成分<sup>(16)</sup>

		タンパク質[g]	脂質[g]	水分[g]
マダイ	天然	20.6	5.8	72.2
	養殖	21.7	10.8	66.1
ブリ		21.4	17.6	59.6
サワラ		20.1	9.7	68.6
ギンサケ		19.6	12.8	66.0



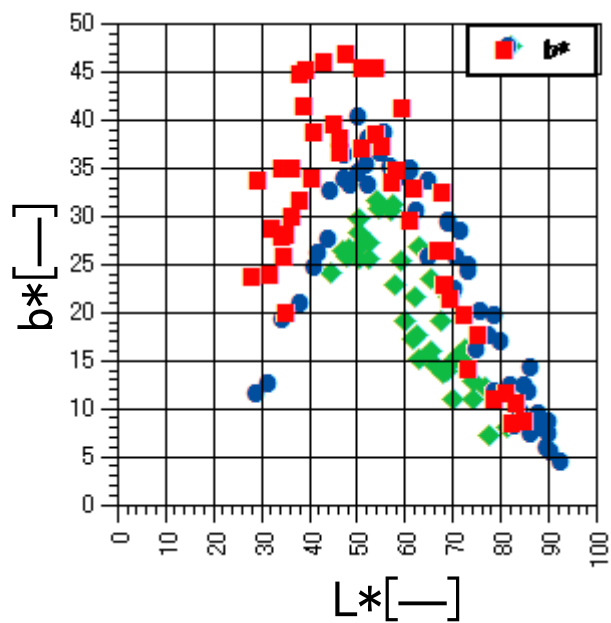
●：マダイ総合，■：ブリ総合，◆：サワラ総合

Fig.49 蒸してから焼成したときの  $L^*a^*b^*$  グラフ



●：マダイ総合，■：ブリ総合，◆：サワラ総合

Fig.50 蒸してから焼成したときの  $L^*a^*$  グラフ



● : マダイ総合, ■ : ブリ総合, ◆ : サワラ総合

Fig.51 蒸してから焼成したときの  $L^*$ - $b^*$  グラフ

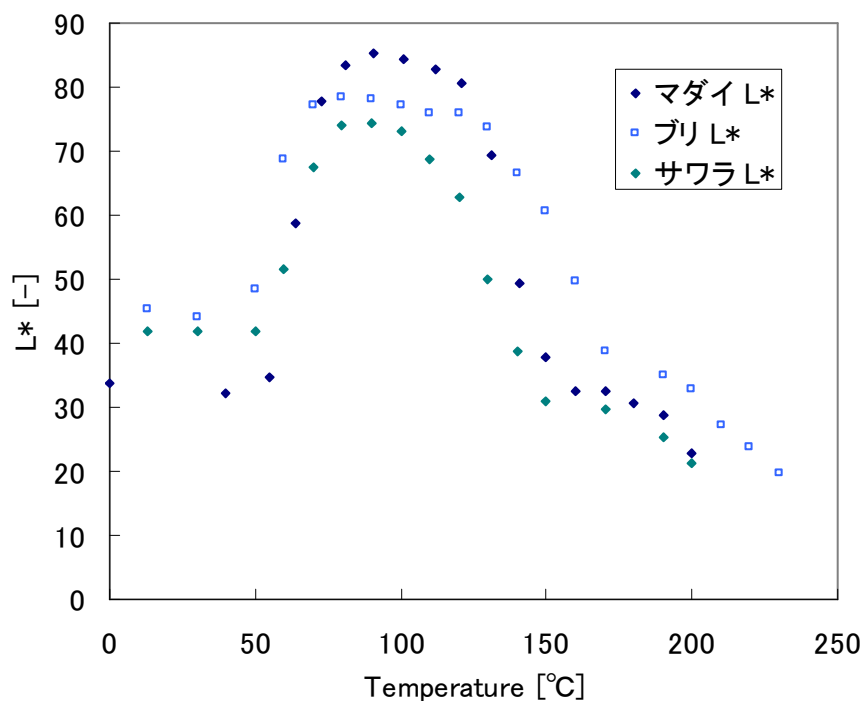


Fig.52 生から焼成したときの試料表面温度- $L^*$  グラフ

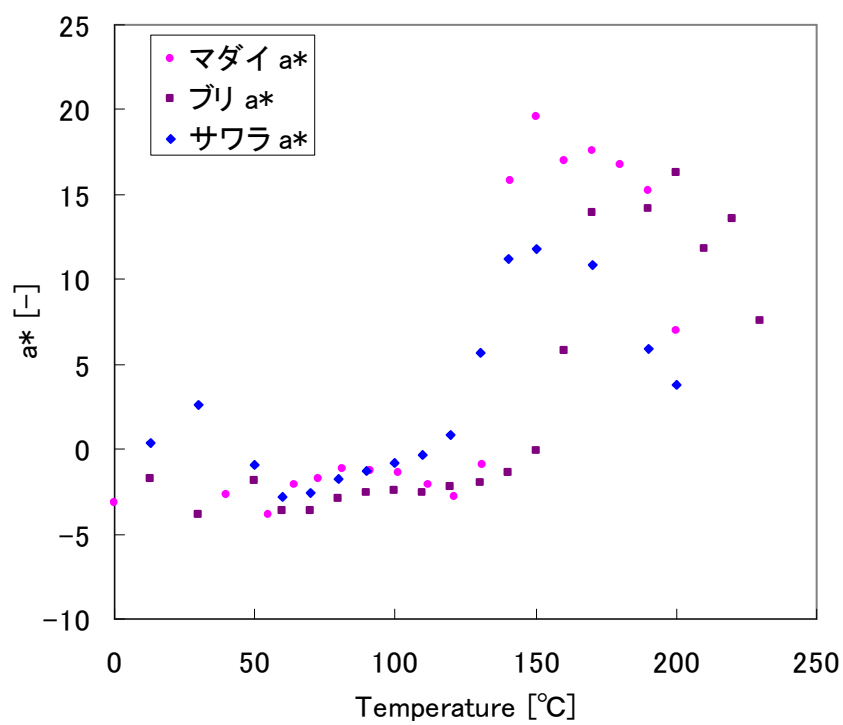


Fig.53 生から焼成したときの試料表面温度-a\*グラフ

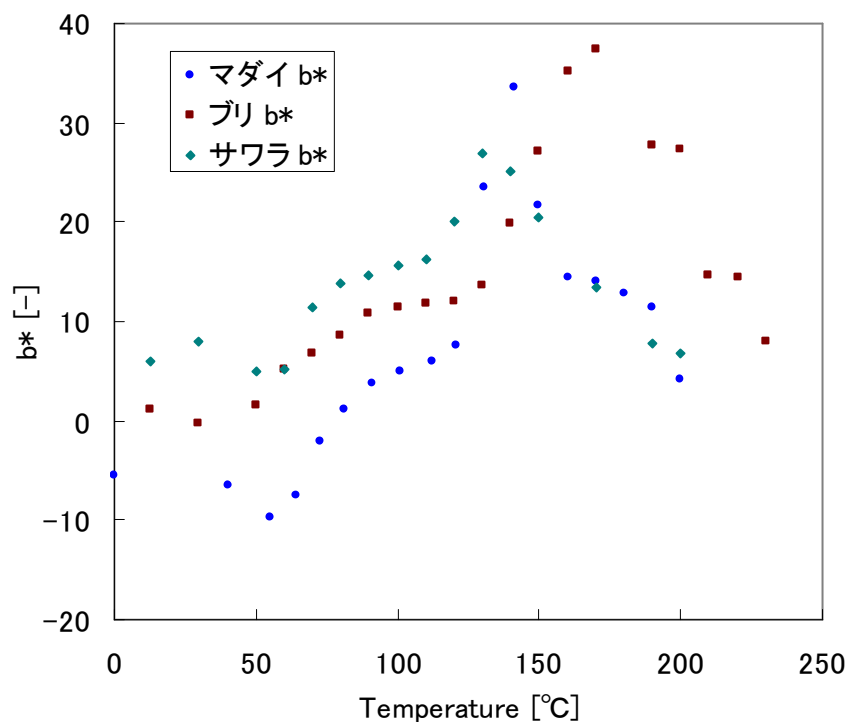


Fig.54 生から焼成したときの試料表面温度-b\*グラフ

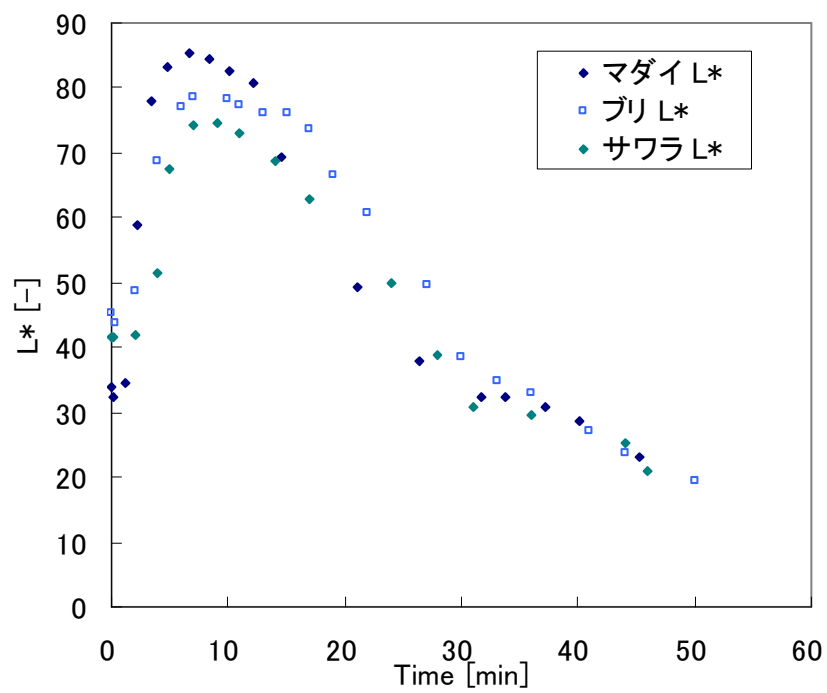


Fig.55 生から焼成したときの焼成時間-L\*グラフ

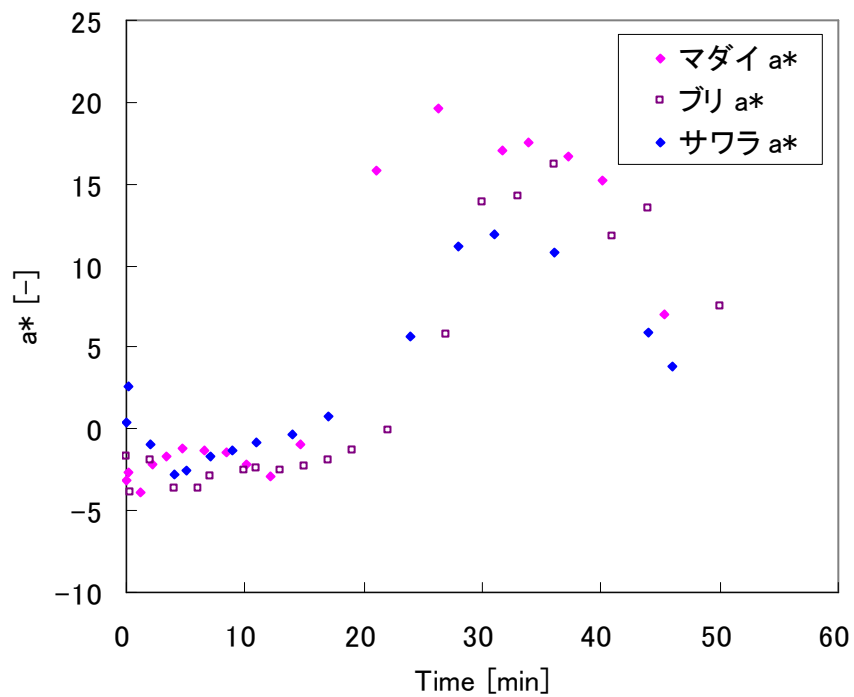


Fig.56 生から焼成したときの焼成時間-a\*グラフ



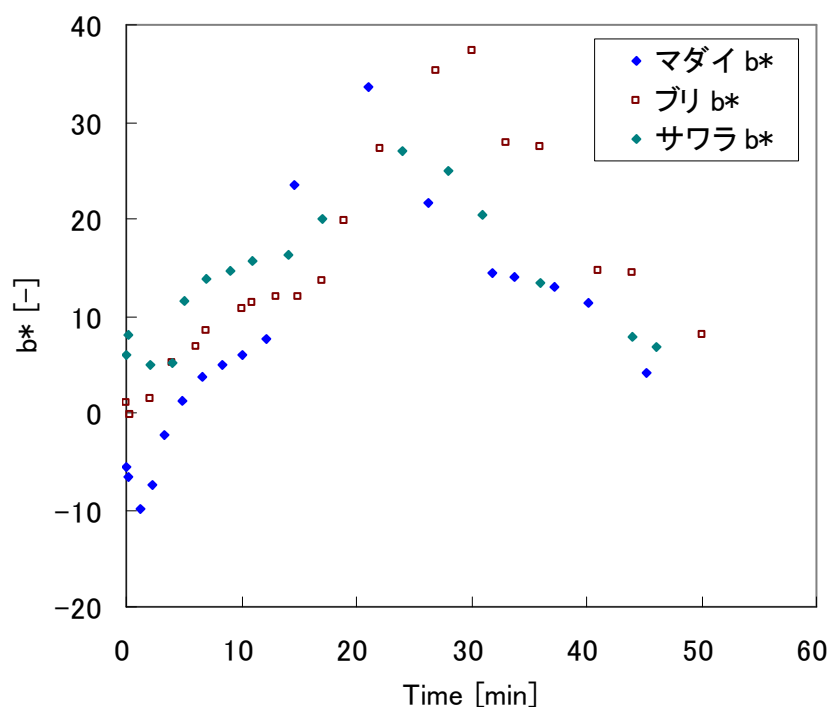


Fig.57 生から焼成したときの焼成時間-b\*グラフ

### 【本章引用文献】

- (1)三好恵子, 谷武子, 伊藤至乃, 堤ちはる, 殿塚婦美子, 大量調理におけるブラウンルーの標準化について, 日本調理科学会誌 25(2), 127-133 (1992)
- (2)肥後温子, 水上和美, 富永暁子, 乾熱加熱時における鉄製とフッ素樹脂加工アルミ製フライパンによる焦げ速度, 日本調理科学会誌 37(2), 170-179 (2004)
- (3)Van Boekel, M. A. J. S., Effect of heating on Maillard reactions in milk, Food Chemistry 62(4), 403-414 (1998)
- (4)五十嵐脩, 宮澤陽夫, 食品の機能化学, 弘学出版, 2002 年
- (5)石黒初紀, 阿部加奈子, 辰口直子, 蔣麗華, 久保田紀久枝, 渋谷祥子, 炭焼き加熱特性の解析(第2報)炭焼き食品のにおいの検討, 日本家政学会誌 56(2), 95-103 (2005)
- (6)三原智, 原田公博, 中村修一, 西村修, 焼魚の香りの研究(第1報)焼鮭の香気成分の分析, 日本農芸化学会誌 62(3), (1988)
- (7)笠原賀代子, 大澤知恵子, マアジー夜干しの焼臭成分, 日本水産学会誌 66(1), 110-117 (2000)
- (8)畑江敬子, 香西みどり, 調理学, 東京化学同人, 2003 年
- (9)Dagbjørn Skipnes, Iesel Van der Plancken, Ann Van Loey, Marc E. Hendrickx, Kinetics of heat denaturation of proteins from farmed Atlantic cod (*Gadus morhua*), Journal of Food Engineering 85(1), 51-58 (2008)
- (10)Magdalena Michalczyk, Krzysztof Surówka, Changes in protein fractions of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) gravads during production and storage, Food Chemistry (104), 1006-1013

(2007)

(11)Wagner J. R., Anon M. C., Denaturation kinetics of myofibrillar proteins in bovine muscle, *Journal of Food Science* 50(6), 1547-1550, 1563 (1985)

(12)新井健一，水産動物筋肉タンパク質の比較生化学，恒星社厚生閣，1989 年

(13)Noemí Tejera, Juana Rosa Cejas, Covadonga Rodríguez, Bjorn Bjerkeng, Salvador Jerez, Ana Bolaños, Antonio Lorenzo, Pigmentation, carotenoids, lipid peroxides and lipid composition of skin of red porgy (*Pagrus pagrus*) fed diets supplemented with different astaxanthin sources, *Aquaculture* 270 (1-4), 218-230 (2007)

(14)齋藤進，食品色彩の科学，幸書房，1997 年

(15)Avital Levy-Lior, Boaz Pokroy, Berta Levavi-Sivan, Leslie Leiserowitz, Steve Weiner, Lia Addadi, Biogenic Guanine Crystals from the Skin of Fish May Be Designed to Enhance Light Reflectance, *Crystal Growth & Design* 8 (2), 507-511 (2008)

(16)第一出版編集部，五訂食品成分表，第一出版，2001 年

## 第3章 サケを用いた実験および解析

### 第1節 目的

サケもマダイと同様に白身魚に分類されるが、身の色がピンク色を呈している。この色に関しては次のようにまとめられる。

大鶴<sup>(1)</sup>によると、サケやマスの身の色は、カロテノイド色素アスタキサンチンを含むエビやカニを常食とするための餌由来のアスタキサンチンの色であり、エビやカニの生体内でアスタキサンチンはタンパク質と結合して青藍色を呈しているが、いったん加熱するとタンパク質が変性し、アスタキサンチン(赤色)が遊離し、さらに酸化してアスタシン(赤色)になる。アスタキサンチンの吸収極大は 513,493(最大吸収波長),476nm である<sup>(2)</sup>。

S. Tolasa et al.<sup>(3)</sup> は、サケに含まれるアスタキサンチンの分析方法を報告しており、試料からアスタキサンチンを抽出して可視分光光度計で吸光度を測定してアスタキサンチンの濃度を求めている。この分析方法で、Chalida et al.<sup>(4)</sup> は、エビを乾燥させて貯蔵したときのアスタキサンチンの減少を調べ、色彩の変化の解析を行った。

以上のことから、サケを焼成すると、サケに含まれているアスタキサンチンが変化するので、白い身の焼成による焼き色の変化より複雑な変化が起きると考えられる。サケを焼成したときの焼き色の変化がマダイなどの白い身を焼成した場合とどのような差があるか調べるために実験を行った。

### 第2節 方法

#### 3.2.1 試料

冷凍の養殖チリ産ギンサケの切り身を実験当日に購入し、皮や骨を取り除き、背や腹側を側面として成形した。アルミホイルの上にのせ、熱源の下、約 7cm に設置した。

#### 3.2.2 焼成装置、計測項目および撮影

第2章と同様であった。

### 第3節 結果および考察

#### 3.3.1 生から焦げるまで焼成実験

ヒータの電圧を一定に保って試料(長さ[cm]×幅[cm]×厚さ[cm]が 7×5×2)を生から焼成し、試料表面が約 200℃になるまで焼成した(Fig.58)。身の色が白い魚と同様に、タンパク質の変性、水分蒸発、焦げの反応、炭化反応、の4段階の色彩変化が確認された。

実験結果から、試料表面温度が約 80℃になるまでにタンパク質が変性して身の色が淡いピンク色になり、L\*は最大値をとった。水分の蒸発による L\*の減少はブリに似て、マダイやサワラより緩やかだった。ギンサケもブリのように、試料の表面に水分と脂質が流出していたため、試料表面の乾燥が抑制されていたと思われる。試料表面温度が約 130℃に達すると焦げの反応が著しくなり、L\*の減少が大きくなった。L\*が約 60 のとき b\*が最大値となった。試料表面温度が 160℃に達したとき、a\*が最大値となり、L\*は約 30 となった。その後、試料表面温度が上昇するにつれて、a\*および b\*は減少し、L\*は約 30 を保った後に減少した。

Fig.59 に、試料表面に対する色彩値を示した。b\*が最大値をとるとき、彩度 C\*が最大値をとった。L\*が最大となるところを基準値( $\Delta E=0$ )として色差  $\Delta E$  を評価したとき、好ましい焼き色とされている  $\Delta E=45\sim 50$  になったときは、すでに L\*が約 30 のときであり、a\*が最大値に達していた。

Fig.60 に焼成時間に対する重量損失を示した。30 分焼成したとき重量損失が 17.4%となり、最適値である約 15~20%に相当した。Fig.61 の試料の写真から、焼成から 27 分経過したときから焼き色が濃くなり、このとき焼き色が適度についておいしそうに感じられた。

身の色が白い魚の場合、b\*が最大値に達したとき、焼き色がちょうどよくついていたが、ギンサケは b\*が最大値に達したときは焼成から 22 分経過したときで、まだ焼き色が薄かった (Fig.61)。 $\Delta E^*$ と重量損失を含めて評価すると、焼成から約 30 分経過して a\*が最大値をとったときが好ましい焼き色と思われる。

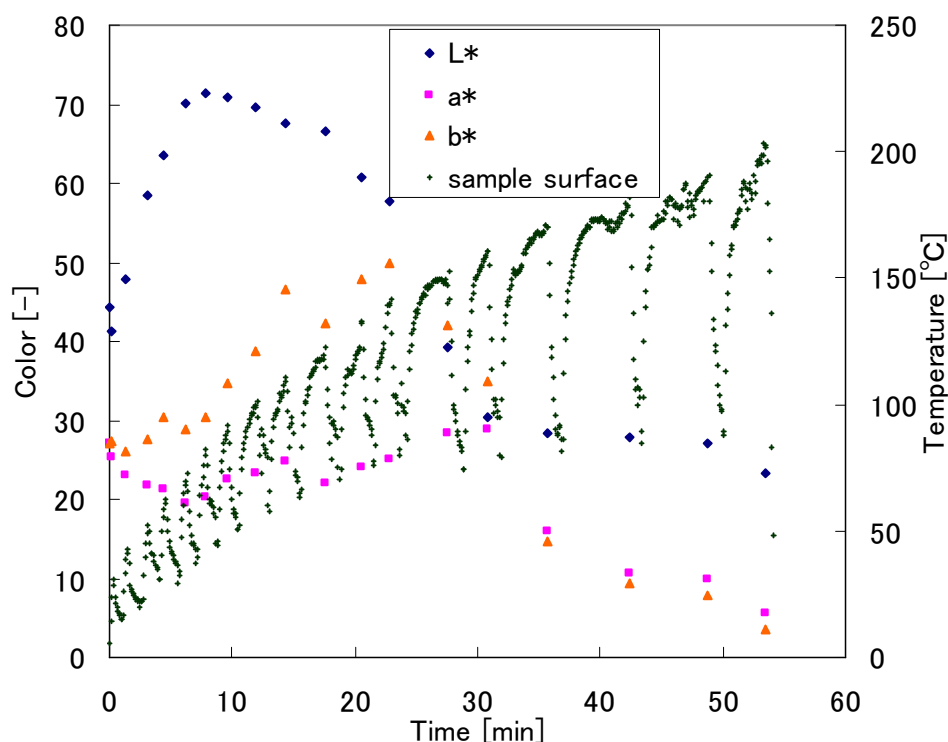


Fig.58 生から焼成したときの焼成時間に対する L\*a\*b\*および試料表面温度

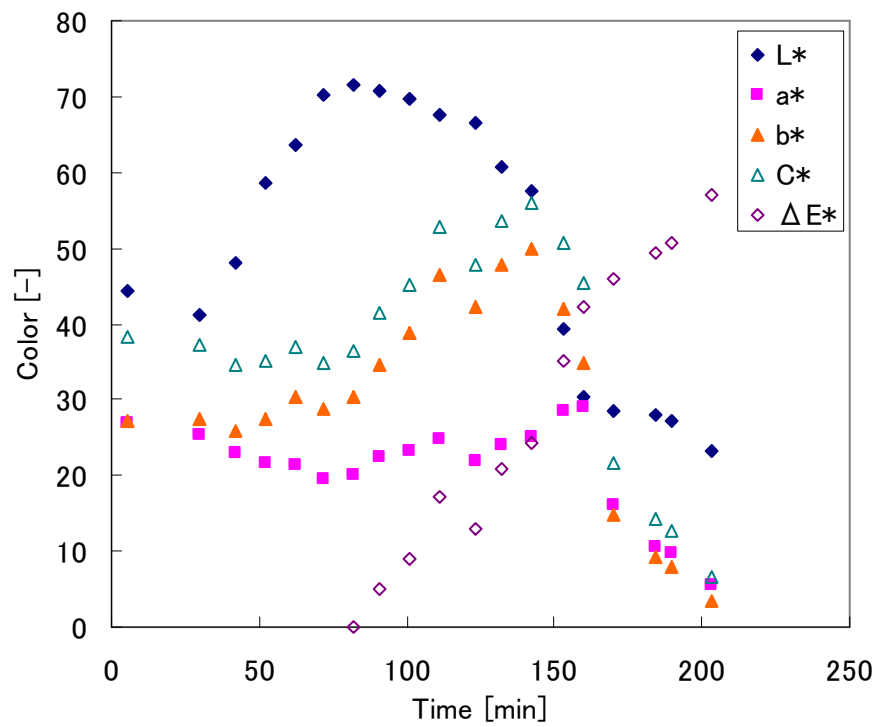


Fig.59 生から焼成したときの試料表面温度に対する L\*a\*b\*C\*ΔE\*

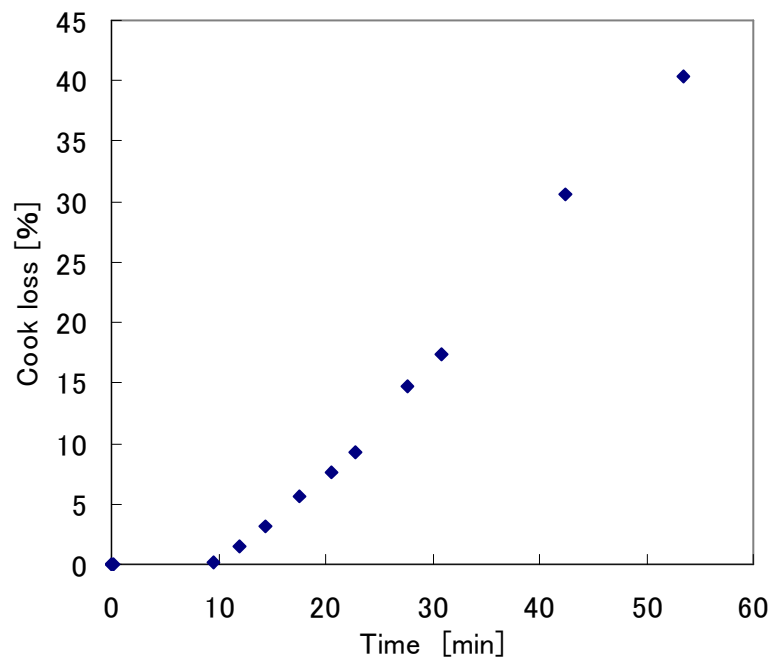


Fig.60 焼成時間に対する重量損失

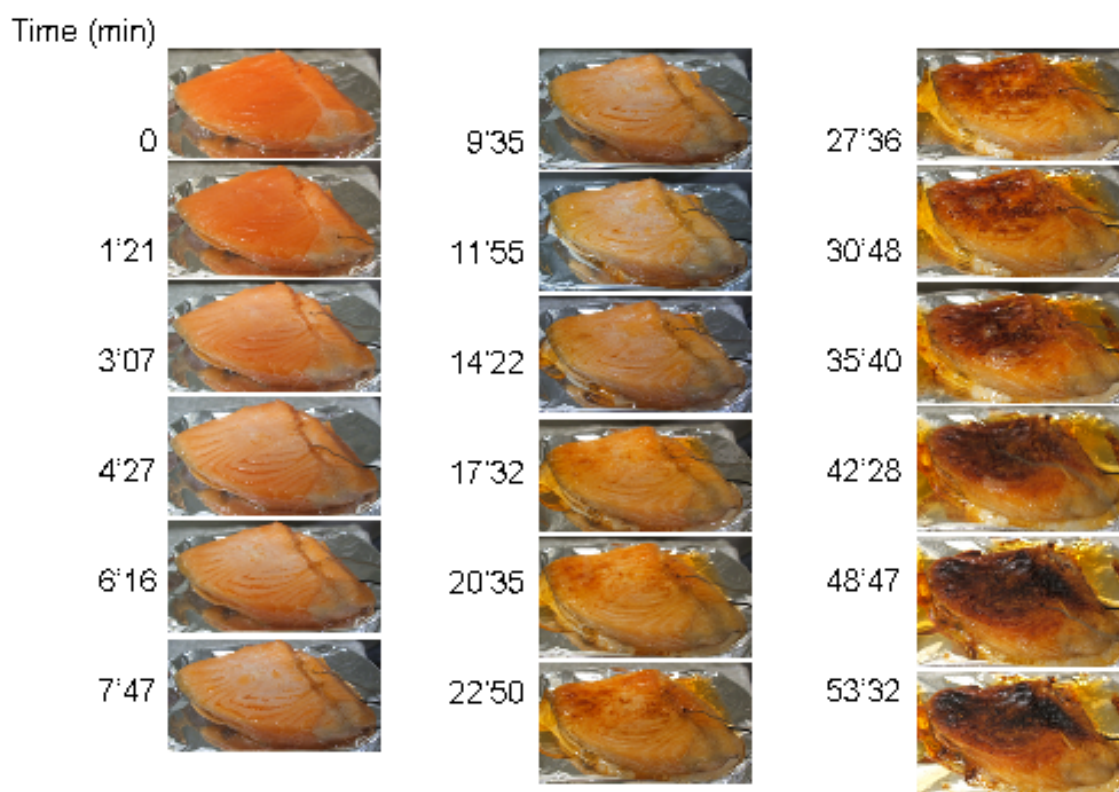


Fig.61 生から焼成したときの試料の写真

### 3.3.2 焦げに着目した焼成実験

ギンサケの焦げ色の解析には、色素アスタキサンチンの変化を考慮して行う必要があると考えられるが、ここでは身の色が白い魚と同様の焼成実験を行い、焼き色の変化を詳しく考察することにした。試料のサイズは Table.14 にまとめた。

Table.14 試料サイズ(Length[cm]×Width[cm]×Thick[cm])

所定の温度	100℃	110℃	120℃	130℃	140℃	150℃
サイズ	7×4×2	7×4×2.5	6×4×2	6×4×2	8×4×2	7×5×2

蒸してから焼成し、所定の温度に達するまでの時間は、100℃で 43 秒、120℃で 1 分 30 秒、130℃で 1 分 10 秒、140℃で 1 分 10 秒、150℃で 6 分であった(Fig.62)。蒸してから所定の温度(100,120,130,140,150℃)で焼成したときの色彩変化を総合して 3 次元グラフに表した(Fig.63)。温度が異なっても、色彩の軌跡は同様であることがわかった。

L\*の焼成時間に対するプロットから、焼成温度および焼成時間が増加するにつれて、白い身の焼成実験と同様に L\*の減少が大きくなることがわかった(Fig.64)。a\*および b\*を L\*に対してプロットしたところ、a\*は白い身の場合とは異なり、増加してから減少し、最大値が白い身より大きかった(Fig.65)。b\*は増加してから減少し、最大値はブリと同じ程度になり、白い身と傾

向が似ていた(Fig.66).

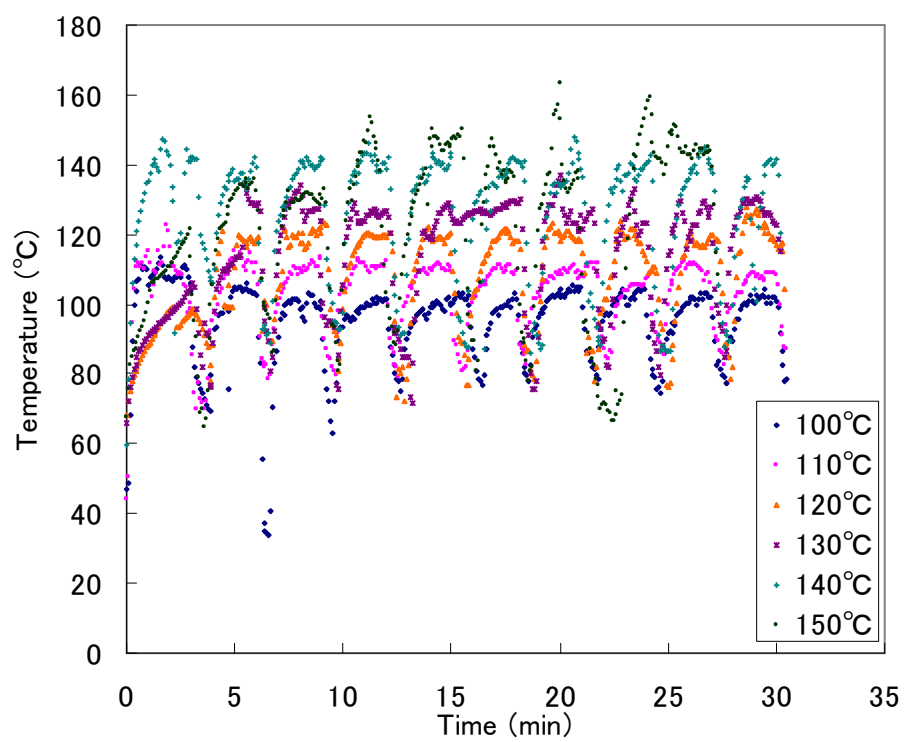
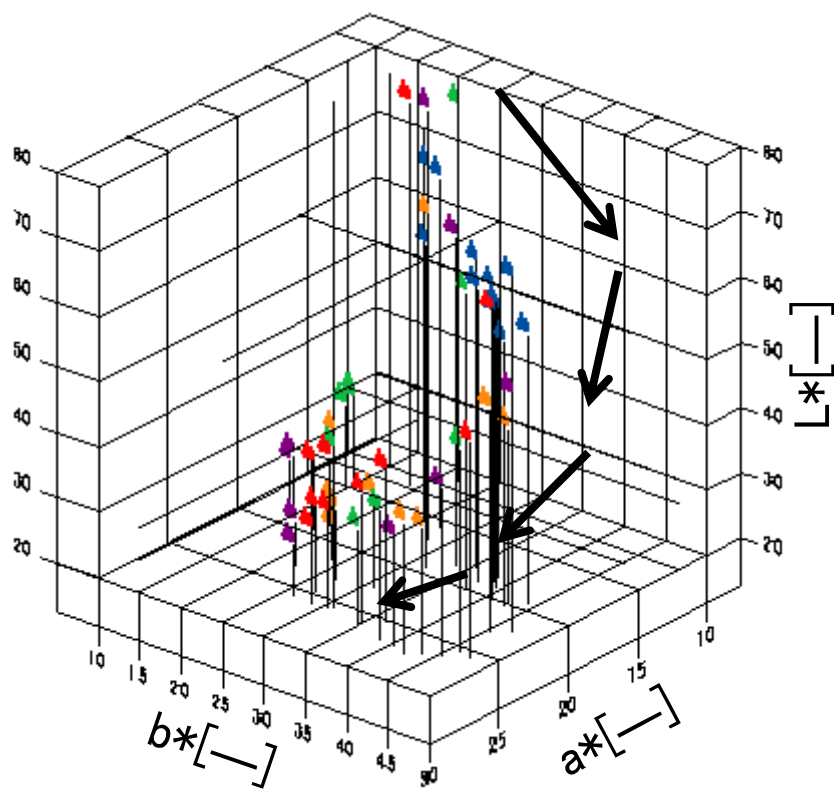


Fig.62 蒸してから焼成したときの焼成時間に対する試料表面温度



▲ : 100°C, ▲ : 120°C, ▲ : 130°C, ▲ : 140°C, ▲ : 150°C

Fig.63 蒸してから焼成したときの L\*a\*b\*グラフ

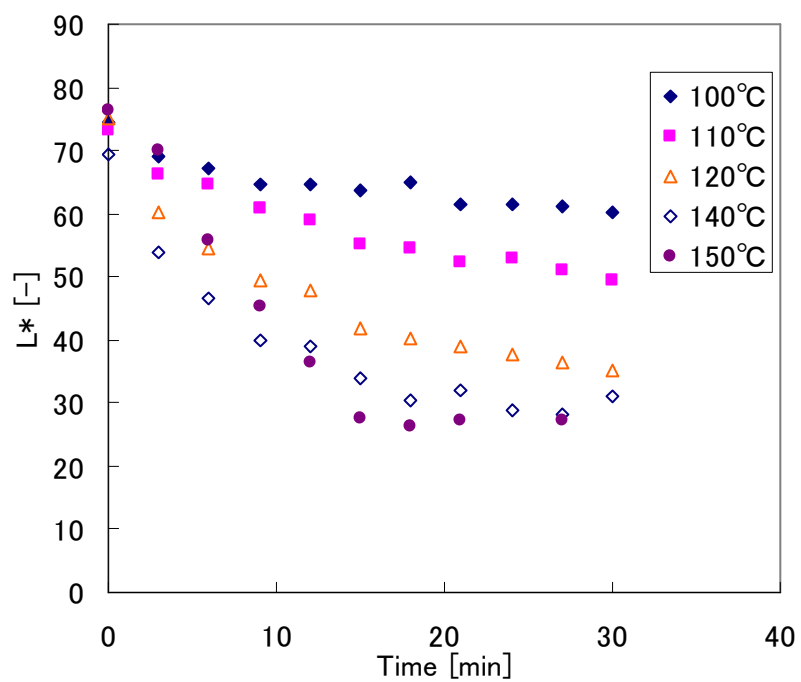


Fig.64 蒸してから焼成したときの焼成時間に対する L\*



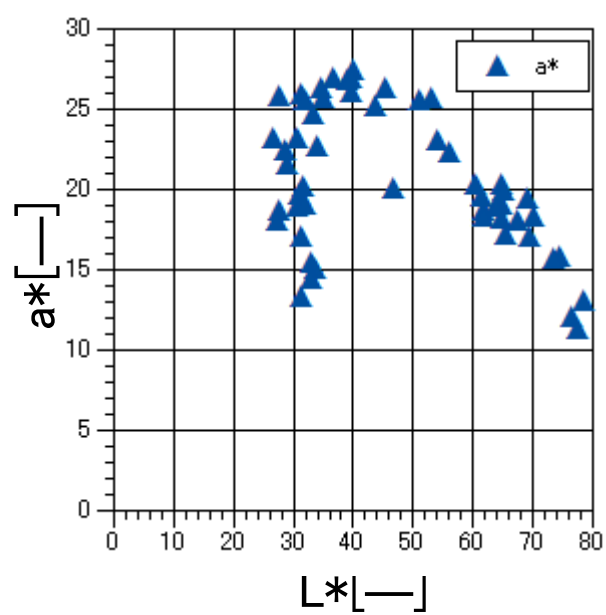


Fig.65 蒸してから焼成したときの L\*-a\*グラフ

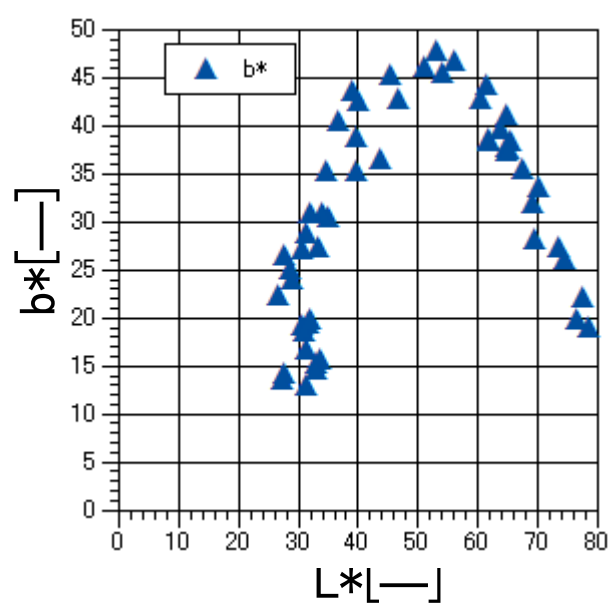


Fig.66 蒸してから焼成したときの L\*-b\*グラフ

### 3.3.3 焦げの解析

この焼き色の変化を解析するには、焼成によって色素アスタキサンチンがどのように変化しているのか調べ、アスタキサンチンの変化を考慮した解析を行う必要があるが、ここでは白い身と同様の解析方法を採用し、 $L^*$ を計算し、 $a^*$ および $b^*$ を求めることを試みた。

試料を蒸してから所定の温度(120, 140, 150℃)に保って焼成したときの試料表面温度および無次元化した  $L^*$ の値を用いて、黄金分割法によって計算したときに、誤差が最も小さくなったときの活性化エネルギー、頻度因子および誤差は Table.15 のようになった。活性化エネルギーの平均値は、 $E_a=66666.67$  [J/mol]となった。この値を用いて再び黄金分割法によって頻度因子を求めたところ、 $k_0=2.40 \times 10^6$  [/sec]となった。

求めた活性化エネルギーおよび頻度因子を用いて生から焼成したときの  $L^*$ の値を計算した。3.3.2 の  $L^*$ に対するプロット  $a^*$ および $b^*$ のグラフから  $a^*$ および $b^*$ の実験式((20), (21)式)を立て、計算した  $L^*$ を代入して求めた。Fig.67 に  $L^*a^*b^*$ の計算値と実測値をまとめた。 $L^*$ の減少がやや早かった。ギンサケは試料表面に水分や脂が多く流出していたので、その影響が出たと思われる。

$$a^* = 1.33 \times 10^{-4} \times L^{*3} - 3.27 \times 10^{-2} \times L^{*2} + 2.11 \times L^* - 1.65 \times 10 \quad (20)$$

$$b^* = -4.82 \times 10^{-5} \times L^{*3} - 3.54 \times 10^{-2} \times L^{*2} + 4.19 \times L^* - 7.10 \times 10 \quad (21)$$

Table.15 黄金分割法で求めた活性化エネルギー、頻度因子、用いたデータとの誤差

	$E_a$ [J/mol]	$k_0$ [/sec]	誤差
120℃	40000	896.3606	-9.65E-03
140℃	100000	1.74E+10	-8.66E-03
150℃	60000	2.50E+05	-4.58E-04
平均	66666.67		
120℃	66666.67	4.32E+06	-3.35E-02
140℃	66666.67	9.80E+05	-8.70E-03
150℃	66666.67	1.92E+06	-7.69E-04
平均		2.40E+06	

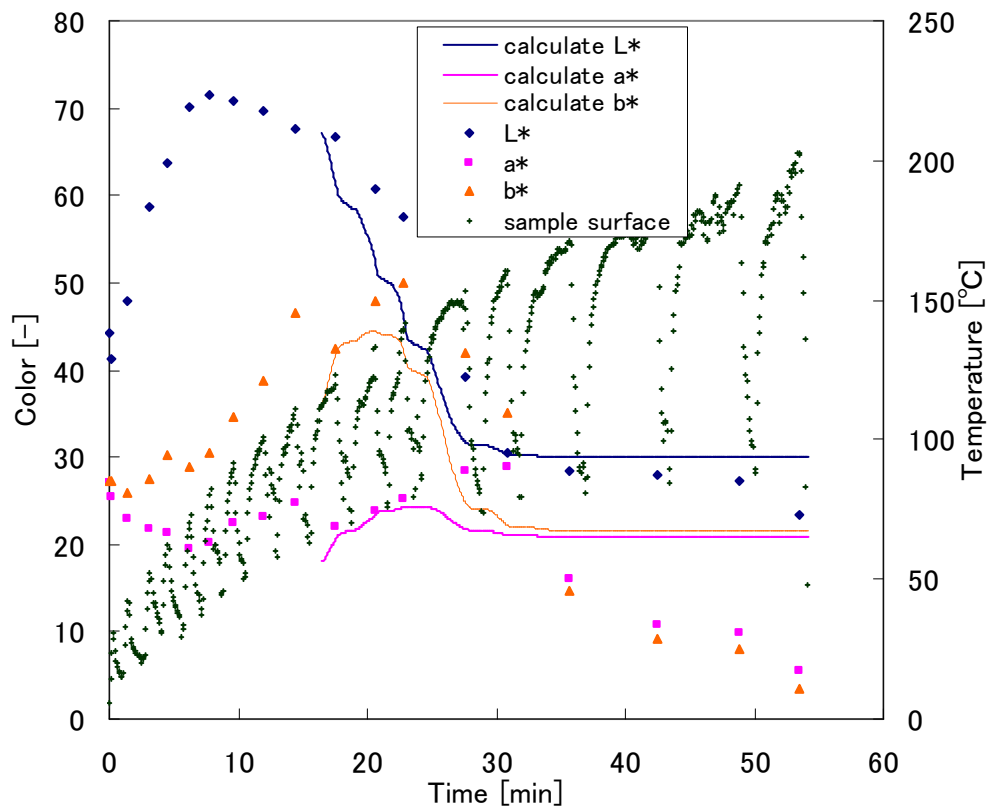
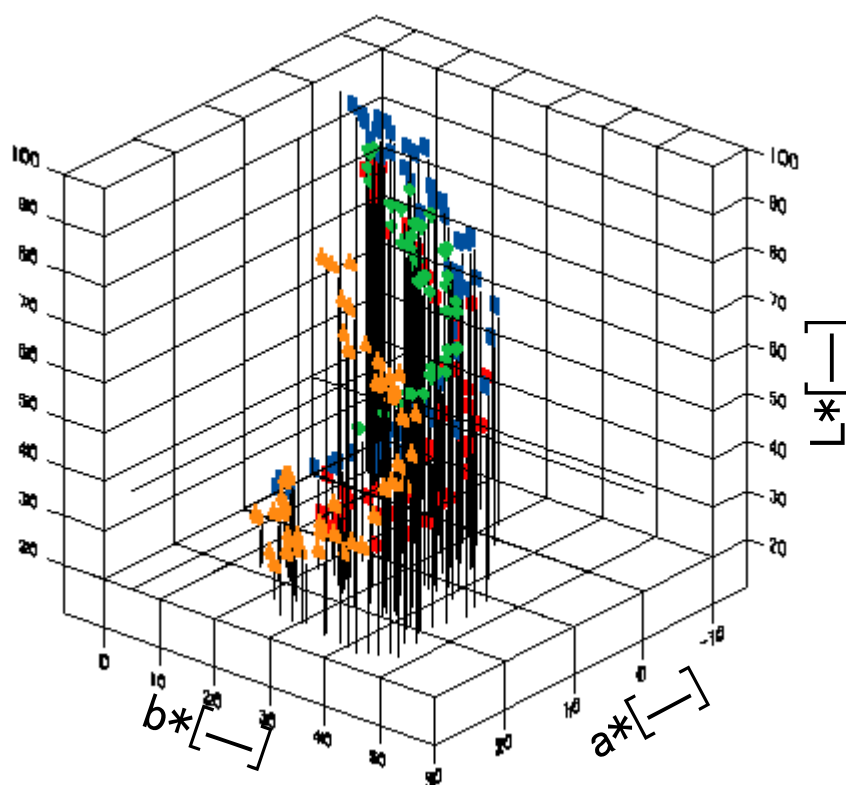


Fig.67 生から焼成したときの焼成時間に対する  $L^*a^*b^*$  の実測値，計算値，試料表面温度

#### 第4節 マダイ，ブリ，サワラとの比較

ギンサケの生の状態における含水率は 56.6%であった．文献<sup>(5)</sup>によると，水分は 66.0g，脂質は 12.8g，タンパク質は 19.6g であった．脂質は測定していないが，文献を参考にすると，マダイやサワラより多く，ブリより少ないようである．

マダイ，ブリ，サワラ，ギンサケについて，蒸してから焼成したときの  $L^*a^*b^*$  の変化を 3 次元グラフにまとめた(Fig.68)．ギンサケは身の色がピンク色をしているため，身の色が白い 3 種とは異なった．この差がアスタキサンチンの変化によるものと考えられる．焼成によるアスタキサンチンの変化を定量化できれば，白い身の魚の解析モデルを基本として，アスタキサンチンの変化を考慮した解析ができると思われる．



● : マダイ総合, ■ : ブリ総合, ◆ : サワラ総合, ▲ : サケ総合

Fig.68 蒸してから焼成したときの  $L^*a^*b^*$  グラフ

### 【本章引用文献】

- (1)大鶴勝, 食品学・食品機能学, 朝倉書店, 2007 年
- (2)五十嵐脩, 宮澤陽夫, 食品の機能化学, 弘学出版, 2002 年
- (3)S. Tolasa, S. Cakli, U. Ostermeyer, Determination of astaxanthin and canthaxanthin in salmonoid, European Food Research and Technology 221, 787-791 (2005)
- (4)Chalida Niamnuy, Sakamon Devahastin, Somchart Soponronnarit, G.S. Vijaya Raghavan, Kinetics of astaxanthin degradation and color changes of dried shrimp during storage, Journal of Food Engineering 87(4), 591-600 (2008)
- (5)第一出版編集部, 五訂食品成分表, 第一出版, 2001 年

## 第4章 総括

本研究では、魚の焼成の定量化を目指して、魚の焼き色の速度論的解析を試みた。

第2章では、白い身のマダイをモデルとして、試料を生から黒く焦げるまで焼成実験を行った結果、焼成による色彩の変化は、(1)タンパク質の変性、(2)水分蒸発、(3)焦げの反応、(4)炭化反応、の4段階にわかれると考えられた。(1)については、昇温速度を変えてDSC測定を行い、Dynamic methodを用いてタンパク質の変性速度を求め、これを用いて $L^*$ の解析を行った。ミオシンとアクチンの変性を考慮して計算した $L^*$ の値は2段階に増加した。アクチンのみを考慮して計算した $L^*$ の値は、実測とほぼ一致した。タンパク質の変性による $L^*$ の変化は、アクチンの変性を指標として計算できると考えられる。(2)については、試料を蒸し続けたときと、試料を短時間蒸してから100℃に設定した恒温槽で加熱し続けたときを比較した。前者は $L^*a^*b^*$ がほとんど変化しなかったのに対し、後者は $L^*$ が減少し $a^*$ および $b^*$ は増加したことから、水分が蒸発して試料表面が乾燥すると色彩は変化することが明らかとなった。(3)については、焦げの反応による色彩の変化を詳しく調べるために、試料を短時間蒸してから試料表面を所定の温度に保って焼成する実験を行った。試料表面の温度および焼成時間が増加すると $L^*$ は単調に減少し、 $a^*$ および $b^*$ は複雑に変化したが、 $a^*$ および $b^*$ は $L^*$ と相関性があった。 $L^*$ の変化は焼成時間に対して単調に減少するので、 $L^*$ が焼成過程の焼き色の指標となるか検討した。時間(t)における無次元化した $L^*$ 値(Y)は $dY/dt = -kt$ (k:速度定数,t:時間)で変化すると仮定し、数値計算(RKG法を用いた)により $L^*$ の時間変化を求めた。実験は、試料表面温度を一定で行わなかったため、活性化エネルギーを仮定し、試料表面温度から $L^*$ を計算し、実測値と計算値の誤差が最小になるような頻度因子を黄金分割法によって求めた。求めた活性化エネルギーと頻度因子から試料焼成面の温度が変化した場合の $L^*$ の値を計算し、 $a^*$ および $b^*$ を $L^*$ との相関性から算出した。計算値は実測値とほぼ一致し、再現性がとれた。よって、焼成時間、試料表面温度、 $L^*$ の値がわかれば、焦げ色の解析が可能と考えられる。(4)については、 $a^*$ が最大値に達した後、試料は黒く焦げだし、 $L^*a^*b^*$ ともに減少する傾向があった。よって、 $a^*$ を指標として炭化の解析ができると考えられる。

白い身でもマダイと異なる特徴をもつブリ、サワラについて、焦げの反応においてマダイと差があるか調べた。魚種が異なっても、 $L^*a^*b^*$ の変化は3種ともほぼ同様であることがわかった。ただし、脂質が多いと考えられるブリは、焦げの反応による $L^*$ の減少が他より遅く、試料表面に多量に流出した水分と脂による影響が大きいと考えられる。また、ブリは $b^*$ の最大値が他より大きかったことから、試料表面に浮き出た脂などが熱によって変化し、焦げ色を強くしているのではないかとと思われる。

第3章では、身の色がピンク色であるギンサケについて、焦げ色を詳しく調べるために焼成実験を行った。ギンサケには色素アスタキサンチンが含まれているため、焼成による色素の変化を考慮する必要があると考えられるが、ここでは白い身を用いた実験と同様に色彩の解析を行った。 $L^*$ および $b^*$ の傾向は白い身と似ていたが、 $a^*$ は異なった。この差がアスタキサンチンの変化によるものと思われる。

今後の課題は、生の状態の試料の色彩測定の問題を改善すること、水分蒸発および炭化反応

についての解析を検討すること，があげられる．また，解析値を実際の見た目に近い色で表現でき，試料の伝熱を予測することが可能となれば，試料を焼成したときの色彩の変化をイメージで予測することが可能となると考えられる．

## 謝辞

本研究の進行および論文の作成を行うにあたり，あたたかな御指導と懇切丁寧な御校閲を賜りました，東京海洋大学食品熱操作工学研究室の酒井昇教授，福岡美香准教授に心から感謝申し上げます．

また，いつでも相談に応じ，支えてくれた研究室の皆様に感謝しています．ありがとうございます．

これまで様々な場面でお世話になった皆様に，心からお礼申し上げます．今後とも熱いご指導，ご鞭撻の程，よろしくお願い申し上げます．